BEITRÄGE ZUR FLUORCHEMIE

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

von

Diplom-Chemiker

Udo Biermann

aus Neustadt / Orla

Göttingen 1967

BEITRAGE ZUR FLUORCHEMIE

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Diplom-Chemiker

Udo Biermann

aus Neustadt/Orla

Göttingen 1967

BEITRÄGE ZUR FLUORCHEMIE

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

von

Diplom-Chemiker

Udo Biermann

aus Neustadt / Orla

Göttingen 1967

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

D 7

Referent: Professor Dr. O. Glemser

Korreferent: Professor Dr. W. Jost

Tag der mündlichen Prüfung: 28. Juli 1967

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Professor Dr. O. Glemser im Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen in der Zeit von März 1965 bis April 1967 durchgeführt.

Meinem sehr verehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. O. Glemser

möchte ich für die Stellung dieser interessanten Arbeit und für seine großzügige, stets hilfsbereite Betreuung in fachlicher und menschlicher Hinsicht sehr herzlich danken.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Einleitung	1
Teil A	
Über das chemische Verhalten des Stickstofftrifluorids	2
I. Die Darstellung des NF_3	2
II. Reaktionen mit Stickstofftrifluorid	3
a. Über die Umsetzungen zwischen NF_3 und den Nichtmetalloxiden	3
b. Über die Umsetzung von NF_3 mit den Nichtmetalloxychloriden	7
c. Über die Umsetzung von Stickstofftrifluorid mit den Nichtmetalloxyfluoriden	9
d. Diskussion der Versuchsergebnisse	10
e. Beschreibung der Versuche	12
Teil B	
Iminoschwefeldifluoride	24
I. Allgemeine Darstellungsverfahren	24
II. Die Darstellung einiger Iminoschwefeldifluoride	27
1. N-Cyanoiminoschwefeldifluorid und N, N' -Iminoschwefeldifluoriddifluormethan	27
2. N-Fluorsulfuryliminoschwefeldifluorid	28
3. N-Chlorsulfuryliminoschwefeldifluorid	29
4. N-Fluorformyliminoschwefeldifluorid	29
III. IR- und NMR-Spektren	29
IV. Experimenteller Teil	34
1. Darstellung der Iminoschwefeldifluoride	34
2. Physikalische Daten und chemisches Verhalten	39

Teil C

Spaltungsreaktionen 49

I. Darstellung und Charakterisierung des Fluorformyl-isocyanats 50

II. Darstellung und Charakterisierung des Difluorphosphoryl-isocyanats 53

III. Darstellung und Charakterisierung des Difluorphosphoryl-isothiocyanats und Fluorphosphoryldiisothiocyanats 55

IV. Darstellung und Charakterisierung von N-Cyanoimino-schwefeloxydifluorid 58

V. Experimenteller Teil 60

Teil D

Reaktionen mit Tetrafluorhydrazin 63

I. Über die Umsetzung von Tetrafluorhydrazin mit Schwefel und Dischwefeldichlorid 63

II. Über die Umsetzung von Tetrafluorhydrazin mit Verbindungen, die eine C≡N-Gruppe enthalten 64

III. Diskussion der Versuchsergebnisse 64

IV. Experimenteller Teil 66

Ausführung der Messung 69

Zusammenfassung 70

Literaturverzeichnis 76

Lebenslauf 81

Einleitung

Obwohl das Stickstofftrifluorid bereits seit dem Jahre 1928 bekannt ist, sind nur wenige Umsetzungen mit anderen Elementen oder Verbindungen durchgeführt worden. Dagegen sind die erst wesentlich später synthetisierten binären Stickstoffluoride Tetrafluorhydrazin und Difluordiazin weitgehends auf ihr chemisches Verhalten hin untersucht.

So wurde NF_3 bis heute nur mit verschiedenen Metallen wie z.B. Cu, As, Hg, Bi, Sb und mit Kohlenstoff bzw. NO umgesetzt, wobei sich in unterschiedlichen Ausbeuten Tetrafluorhydrazin bildet.

Weiterhin sind die Reaktion mit Phosphornitrid, die zum Phosphornitriddifluorid führt, und die Umsetzungen mit Perfluorpropen und Perfluoracetonitril, wobei sich ein Reaktionsgemisch aus verschiedenen Kohlenstoff-Fluor- und Kohlenstoff-Stickstoff-Fluor-Verbindungen bildet, zu erwähnen.

Diese Lücke teilweise zu schließen, hat sich diese Arbeit zum Ziel gesetzt. Es wird über das Verhalten von NF_3 gegenüber den verschiedenen Nichtmetalloxiden, Nichtmetalloxychloriden und -fluoriden berichtet.

Im weiteren wird ein Beitrag zur Chemie der Iminoschwefeldifluoride ($R\text{-}N{=}SF_2$) gegeben. In dieser Verbindungsklasse sind die Glieder, in denen R aus organischen Gruppen wie z.B. Alkyl- oder Aryl-Resten bzw. ihren perfluorierten Analoga besteht, in großer Zahl bekannt. Mit rein anorganischen Resten sind nur $SF_5N{=}SF_2$ und $ClN{=}SF_2$ dargestellt worden. Es werden verschiedene Umsetzungen beschrieben, um weitere Iminoschwefeldifluoride mit anorganischen Resten darzustellen.

Verbindungen, die Fluor und Pseudohalogen-Gruppen gemeinsam enthalten, werden entweder aus den entsprechenden Chlorverbindungen oder Verbindungen, die nur Pseudohalogen-Gruppen enthalten, durch Fluorierung mit den verschiedensten Fluorierungsmitteln dargestellt.

Wir beschreiben hier eine Methode zur allgemeinen Einführung der Pseudohalogen-Gruppe in Fluorverbindungen mit Hilfe von Siliziumpseudohalogenen.

Teil A

Über das chemische Verhalten des Stickstofftrifluorids

I. Die Darstellung des NF_3

Zum ersten Mal gelang 1928 O. RUFF et al[1] durch Schmelzfluß-elektrolyse von Ammoniumhydrogenfluorid $NH_4F \cdot HF$ in einer Kupferzelle mit Kohleanode die Darstellung des Stickstofftrifluorids.

In der Folgezeit wurde in zahlreichen Arbeiten über weitere erfolgreiche NF_3-Synthesen berichtet.

So bildet sich beispielsweise bei der Fluorierung von Ammoniak Trifluoramin, wenn Fluor im Überschuß vorhanden ist[2]. Die Ausbeuten und Versuchsbedingungen wurden für diese Reaktion von S. J. MORROW et al [3) 4)] wesentlich verbessert.

Bei der Elektrofluorierung von Pyridin und Anilin in wasserfreier Flußsäure[5] oder von Harnstoff [6) 7)] wurden wechselnde Mengen an NF_3 gefunden. Fluor und Difluordiazin setzen sich zu Stickstofftrifluorid [8)] um. Bei der Reaktion von NOF bzw. N_3F mit F_2O [9) 10) 11)] bildet sich ebenfalls Trifluoramin.

Leitet man mit Stickstoff verdünntes Fluor über Natriumamid, so findet sich unter den Reaktionsprodukten NF_3 [12) 13)].

Da für unsere Reaktionen größere Mengen Stickstofftrifluorid benötigt wurden, mußte zur Darstellung des NF_3 eine im präparativen Maßstab gut verlaufende Methode angewandt werden. Diese stand uns nach den Angaben von O. GLEMSER et al [14)] zur Verfügung. Danach wird ein Gemisch aus Ammoniumhydrogenfluorid und HF (Verhältnis 1:2.8) bei 135°C in einem Kupfergefäß, welches gleichzeitig als Kathode geschaltet ist, und einer Nickelanode elektrolysiert.

Die Zelle wurde mit ca. 25 kg $NH_4F \cdot HF$[+] und der entsprechenden Menge HF gefüllt und die Elektrolyse bei 5.8 Volt durchgeführt. Mit einer

---

[+] Ammoniumhydrogenfluorid erhielten wir von den Farbenwerken Bayer

Zellenfüllung konnten jeweils zwischen sieben und acht Kilogramm NF_3 gewonnen werden. Nach der Reinigung an einem kombinierten Kaliumpermanganat-Braunstein-Natriumperoxid-Kontakt ist dem Stickstofftrifluorid nur noch ein geringer Anteil N_2O, der aus dem Feuchtigkeitsgehalt der Zellenfüllung stammt, beigemengt. Das Rohprodukt der Elektrolyse wird einige Zeit über Wasser gelagert und anschließend über einen Natriumperoxid-Kontakt und durch eine konzentrierte, wässrige Lösung von Natriumthiosulfat geleitet. Dadurch hat sich der N_2O-Anteil, wie gaschromatographische Untersuchungen zeigten, auf ca. 0.5 % verringert. Durch Vakuumtieftemperaturdestillation gewinnt man das NF_3 mit einem Reinheitsgrad, der den Anforderungen der präparativen Arbeit genügt.

II. Reaktionen mit Stickstofftrifluorid.

a. Über die Umsetzungen zwischen NF_3 und den Nichtmetalloxiden.

Beim Einleiten von Stickstofftrifluorid in geschmolzenen Schwefel entstehen bei 350° bis 400°C in guter Ausbeute Thiazylfluorid (NSF) und Thiothionylfluorid (SSF_2) [15]. NF_3 wirkt demnach nicht nur als Fluorierungsmittel (Bildung von SSF_2), sondern kann auch den Stickstoff an der Reaktion mitbeteiligen (Bildung von NSF).

Im folgenden werden die Reaktionen zwischen Stickstofftrifluorid und den verschiedenen Oxiden der Nichtmetalle z.B. B_2O_3, SiO_2, CO, CO_2, N_2O, NO_2, P_2O_5, O_2, SO_2, SO_3, SeO_2 und J_2O_5 behandelt.

1. B_2O_3

Wird bei 615°C in einem Nickelrohr NF_3 über B_2O_3 geleitet, so laufen folgende Reaktionen ab

(1) $B_2O_3 + 3\ NF_3 \longrightarrow 2\ BF_3 + 3\ NOF$

(2) $B_2O_3 + 6\ NOF \longrightarrow 2\ BF_3 + 3\ NO + 3\ NO_2$

(3) $BF_3 + NOF \longrightarrow NO^+\ BF_4^-$

Der Umsatz zu dem hygroskopischen, in schönen farblosen Nadeln auftretenden Nitrosyltetrafluoroborat ($NOBF_4$) ist nahezu vollständig (Ausbeute 90 %). Daneben entstehen die Stickoxide NO und NO_2.

2. SiO_2

Unter den gleichen Bedingungen reagiert Siliziumdioxid mit NF_3 zu farblosem, hygroskopischen Dinitrosylhexafluorosilikat ($(NO)_2SiF_6$) mit 90 proz. Ausbeute gemäß

$$(4)\quad SiO_2 + 2\ NF_3 \longrightarrow SiF_4 + 2\ NOF \longrightarrow (NO)_2SiF_6$$

$$(5)\quad SiO_2 + 4\ NOF \longrightarrow SiF_4 + 2\ NO + 2\ NO_2$$

Als Nebenprodukte finden sich im Reaktionsgemisch gemäß Gleichung (5) SiF_4, NO und NO_2.

3. CO

Ein äquimolekulares Gemisch aus Kohlenmonoxid und Stickstofftrifluorid wandelt sich im Nickelrohr bei 450°C nur wenig, bei 520°C fast vollständig in COF_2 um. Daneben werden den Gleichungen (7) und (8) entsprechend CF_4, NO und NO_2 gebildet.

$$(6)\quad 3\ CO + 2\ NF_3 \longrightarrow 3\ COF_2 + N_2$$

$$(7)\quad COF_2 + NF_3 \longrightarrow CF_4 + NOF$$

$$(8)\quad COF_2 + 2\ NOF \longrightarrow CF_4 + NO + NO_2$$

Einen quantitativen Umsatz zu COF_2 erzielt man durch einen leichten Überschuß an CO.

4. CO_2

Für die Reaktion mit Kohlendioxyd benötigt man erwartungsgemäß eine höhere Reaktionstemperatur. Stickstofftrifluorid und CO_2 (Verhältnis 1:1) ergeben im Nickelrohr bei 825°C in 80 proz. Ausbeute COF_2 neben CF_4, NO und NO_2, gemäß

(9) $CO_2 + NF_3 \longrightarrow COF_2 + NOF$

(10) $CO_2 + 4\ NOF \longrightarrow CF_4 + 2\ NO + 2\ NO_2$

Natürlich muß bei der Betrachtung des Reaktionsverlaufes die Gleichung (7) mit berücksichtigt werden.

5. N_2O und NO_2

In der V. Gruppe des Periodensystems ist bei den Oxiden des Stickstoffs die technische Verwertung der Reaktion zwischen NF_3 und NO zur Darstellung von Tetrafluorhydrazin (N_2F_4) seit einiger Zeit bekannt [16]. Im Gegensatz dazu reagieren N_2O bzw. NO_2 bis 770°C im Nickelrohr nur in Spuren zu NOF.

6. P_2O_5

Aus P_2O_5 entsteht, wenn es mit Stickstofftrifluorid (Verhältnis 1:1) im Nickelautoklaven auf 480°C erhitzt wird, in 40 proz. Ausbeute POF_3 neben NO und NO_2.

(11) $P_2O_5 + 2\ NF_3 \longrightarrow 2\ POF_3 + NO + NO_2$

Setzt man die Reaktionspartner wie 1:2 ein, bildet sich zusätzlich in geringer Menge $NO^+(PF_6)^-$, entsprechend

(12) $POF_3 + NF_3 \longrightarrow PF_5 + NOF \longrightarrow NO^+(PF_6)^-$

7. O_2

Sauerstoff reagiert im Nickelrohr bis 770°C nicht mit NF_3.

8. SO_2

Werden Schwefeldioxid und Stickstofftrifluorid (Verhältnis 1:1) im Nickelrohr auf 455°C erhitzt, so erhält man in 60 proz. Ausbeute SOF_2 sowie NO und NO_2, gemäß

(13) $SO_2 + NF_3 \longrightarrow SOF_2 + NOF$

$$(14)\quad SO_2 + 2\ NOF \longrightarrow SOF_2 + NO + NO_2$$

Die gleichzeitige Bildung von NO und NO_2 kann, wie bei der Reaktion von NF_3 mit CO (Versuch Nr. 3), nur über das Nitrosylfluorid (NOF) als Zwischenstufe gedeutet werden.

Als Nebenprodukte treten N_2F_4 und SO_2F_2 auf, wofür folgender Reaktionsschritt

$$(15)\quad SO_2 + 2\ NF_3 \longrightarrow SO_2F_2 + N_2F_4$$

anzunehmen ist. Tatsächlich findet man SO_2F_2 und N_2F_4 im Mengenverhältnis 1:1.

NF_3 und SO_2 (Verhältnis 1:1) bilden dagegen im Nickelautoklaven bei 440°C SO_2F_2 (Ausbeute 50 %), SF_6 (Ausbeute 50 %) und NO_2.

Bei gleicher Reaktionstemperatur aber einem Überschuß an NF_3 (NF_3:SO_2 = 2:1) bildet sich ausschließlich SF_6 und NO_2, gemäß

$$(16)\quad 3\ SO_2 + 2\ NF_3 \longrightarrow 3\ SO_2F_2 + N_2$$

$$(17)\quad SO_2 + 2\ NF_3 \longrightarrow SF_6 + NO_2 + 1/2\ N_2$$

Aus diesen Versuchsergebnissen ersieht man, daß sich bei den Strömungsversuchen vorzugsweise SOF_2 bildet, unter Druck dagegen ist beim Verhältnis SO_2 zu NF_3 wie 1:1 (vgl. Gleichung (16)) unter Berücksichtigung der eingesetzten und erhaltenen Volumina, das Auftreten von SO_2F_2, im Überschuß von NF_3 das des SF_6 begünstigt. Allerdings verlaufen auch die Druckversuche über die Bildung von SOF_2, wie dem Versuch, in dem SO_2 und NF_3 im Verhältnis 2:1 eingesetzt werden, zu entnehmen ist (vgl. Tabelle I).

9. SO_3

Schwefeltrioxid setzt sich mit NF_3 im Nickelrohr bei 520°C zu SO_2F_2 (30 %), SOF_2 (4 %), NO und NO_2 um. Daneben entsteht ein weißer hygroskopischer Feststoff, der sich als Dinitrosyldisulfuryltetrafluorid erwies.

(18) $SO_3 + NF_3 \longrightarrow SO_2F_2 + NOF$

(19) $SO_2F_2 + SO_3 \longrightarrow S_2O_5F_2$

(20) $S_2O_5F_2 + 2\ NOF \longrightarrow (NO)_2(S_2O_5F_4)$

Wird SO_3 und NF_3 (Verhältnis 1:1) unter Druck auf 440°C erhitzt, so bildet sich SO_2F_2 und SF_6. Bei einem Überschuß an Stickstofftrifluorid (Verhältnis 1:2) entsteht nur noch SF_6.

10. SeO_2

Äquimolekulare Mengen Selendioxid und NF_3 ergeben im Nickelautoklaven bei 440°C $SeOF_2$ (50 %), SeF_6, NO und NO_2. Der Reaktionsverlauf kann analog den Gleichungen (16) bzw. (17) formuliert werden.

11. J_2O_5

Eine Reaktion zwischen NF_3 und J_2O_5 kann bis 320°C im Nickelautoklaven nicht beobachtet werden. J_2O_5 zerfällt bei dieser Temperatur in Jod und Sauerstoff und beide reagieren unter den genannten Bedingungen nicht mit NF_3.

b. Über die Umsetzung von Stickstofftrifluorid mit den Nichtmetall-oxychloriden

In diesem Kapitel werden die Reaktionen der Oxychloride $COCl_2$, $POCl_3$, $SOCl_2$ und SO_2Cl_2 mit NF_3 behandelt.

1. $COCl_2$

Werden bei 400°C Phosgen und Stickstofftrifluorid im Verhältnis 1:1 durch ein Nickelrohr geleitet, so bildet sich quantitativ (auf umgesetztes NF_3 bezogen) Fluorphosgen neben Chlor, gemäß

(21) $3\ COCl_2 + 2\ NF_3 \longrightarrow 3\ COF_2 + 3\ Cl_2 + N_2$

Bei dieser Reaktionstemperatur macht sich aber bereits der thermische Zerfall von $COCl_2$ in Kohlenmonoxid und Chlor bemerkbar, so daß die

Reaktion von CO und NF_3 zu COF_2 (vgl. Versuch Nr. 3, Tab. I) nicht auszuschließen und stets CO in den Reaktionsprodukten nachweisbar ist.

Wird die Reaktionstemperatur auf 310°C gesenkt und werden die Ausgangsprodukte im Verhältnis 2:1 eingesetzt, so bilden sich COFCl (65 %), COF_2 (35 %) neben Chlor, gemäß

$$(22)\quad 3\ COCl_2 + NF_3 \longrightarrow 3\ COFCl + 11/2\ Cl_2 + 1/2\ N_2$$

Liegt die Reaktionstemperatur zwischen 310° und 400°C, dann ist der COF_2-Anteil im Reaktionsgemisch entsprechend niedriger als bei 400°C. So fallen z.B. bei 360°C 15 % COFCl und 85 % COF_2 an (vgl. Versuch Nr. 1, Tab. II).

2. $POCl_3$

Ein äquimolekulares Gemisch aus $POCl_3$ und NF_3 wandelt sich im Autoklaven bei 250°C quantitativ in POF_3 und Chlor um, während bei 195°C (Verhältnis NF_3:$POCl_3$ wie 2:3) ein Reaktionsgemisch aus POF_3, POF_2Cl, $POFCl_2$ und Cl_2 entsteht, gemäß

$$(23)\quad POCl_3 + NF_3 \xrightarrow{250°} POF_3 + 11/2\ Cl_2 + 1/2\ N_2$$
$$\xrightarrow{195°} POF_3,\ POF_2Cl,\ POFCl_2,\ Cl_2,\ N_2$$

Setzt man dagegen $POCl_3$ bei 310°C mit einem Überschuß an NF_3 im Nickelrohr um, dann bildet sich mit 70 proz. Ausbeute $NO^+(PF_6)^-$ neben POF_3 und Chlor gemäß Gleichung (12).

3. $SOCl_2$

Im Nickelrohr reagiert $SOCl_2$ mit überschüssigem Stickstofftrifluorid bei 360°C zu SOF_2 und Chlor, gemäß

$$(24)\quad 3\ SOCl_2 + 2\ NF_3 \longrightarrow 3\ SOF_2 + 3\ Cl_2 + N_2$$

Sinkt die Reaktionstemperatur unter 360°C, so nimmt der Anteil an SOF_2 stetig ab bis bei 280°C nur noch Spuren an Thionylfluorid entstehen. Bei den für die Reaktion zwischen NF_3 und $SOCl_2$ erforderlichen Temperaturen

ist ein teilweiser Austausch des Chlors gegen Fluor zu SOFCl nicht mehr möglich, da sich letzteres bereits bei Raumtemperatur in $SOCl_2$ und SOF_2 umwandelt [17].

4. SO_2Cl_2

Im Temperaturbereich von 265° bis 360°C ergibt SO_2Cl_2 mit NF_3 im Nickelrohr wechselnde Mengen SO_2F_2, SO_2FCl, Cl_2 und N_2, gemäß

$$(25)\quad 3\ SO_2Cl_2 + 2\ NF_3 \longrightarrow 3\ SO_2F_2 + 3\ Cl_2 + N_2$$

$$(26)\quad 3\ SO_2Cl_2 + NF_3 \longrightarrow 3\ SO_2FCl + 11/2\ Cl_2 + 1/2\ N_2$$

So enthält z.B. das Reaktionsgemisch bei einer Reaktionstemperatur von 265°C 70 % SO_2FCl und 30 % SO_2F_2, bei 360°C 80 % SO_2F_2 und 15 % SO_2FCl (vgl. Versuch Nr. 4, Tab. II).

c. Über die Umsetzung von Stickstofftrifluorid mit den Nichtmetalloxyfluoriden.

Nachdem im Abschnitt b die Reaktionen von NF_3 mit den Oxychloriden behandelt worden sind, wenden wir uns jetzt den Oxyfluoriden NOF, NO_2F, POF_3, SOF_2 und SO_2F_2 zu.

1. NOF und NO_2F

Werden NOF bzw. NO_2F mit NF_3 (Verhältnis 1:1) in Gegenwart von CsF im Autoklaven bis auf 440°C erhitzt, so kann noch keine Reaktion beobachtet werden.

2. POF_3

Aus POF_3 und Stickstofftrifluorid (Verhältnis 1:1) bildet sich unter Druck bei 480°C $NO^+(PF_6)^-$ (80 %) neben wenig PF_5 entsprechend der Gleichung (12).

3. SOF_2

Im Nickelautoklaven setzt sich ein äquimolekulares Gemisch aus SOF_2 und NF_3 bei 440°C zu SO_2F_2 und SF_6 im Mengenverhältnis ca. 1:3 neben NO und NO_2 um. Das gleichzeitige Auftreten von SF_6 und SO_2F_2 legt die Vermutung nahe, daß als Primärprodukt der Fluorierung SOF_4 entsteht, welches dann thermisch in SO_2F_2 und SF_6 [18] zerfällt.

Zur Klärung dieser Frage werden SOF_2 und Stickstofftrifluorid im Verhältnis 3:2 in Gegenwart von CsF im Autoklaven auf 400°C erhitzt. Dabei entstehen SOF_4 (50 %), SO_2F_2, SF_6 und N_2. Der Reaktionsverlauf (bei 440°C und einem Verhältnis der Ausgangsprodukte wie 1:1) läßt sich folgend formulieren:

(27) $6\ SOF_2 + 4\ NF_3 \longrightarrow 6\ SOF_4 + 2\ N_2$

(28) $2\ SOF_4 + 2\ NF_3 \longrightarrow 2\ SF_6 + 2\ NOF$

(29) $SOF_4 + 2\ NOF \longrightarrow SF_6 + NO + NO_2$

(30) $6\ SOF_2 + 6\ NF_3 \longrightarrow 3\ SOF_4 + 3\ SF_6 + NO + NO_2 + 2\ N_2$

$\downarrow$

$11/2\ SO_2F_2 + 11/2\ SF_6$

(SO_2F_2 und SF_6 entstehen im Verhältnis 1:3).

Bemerkenswerter Weise reagiert Sulfurylfluorid mit NF_3 (Verhältnis 1:1) in Gegenwart von CsF bis 440°C im Autoklaven nur in Spuren zu SF_6 neben NO und NO_2.

d. Diskussion der Versuchsergebnisse

Die bis jetzt erzielten Ergebnisse zeigen, daß NF_3 als mildes und selektives Fluorierungsmittel wirkt. So wird mit Nichtmetalloxychloriden ein Chlor-Fluor-Austausch erzielt, wobei je nach Reaktionstemperatur ein (Gleichung (22), (23), (26)), zwei (Gleichung (23)) oder alle Chloratome (Gleichung (21), (23), (24), (25)) durch Fluor ersetzt werden können. Bei diesen Reaktionen wird Stickstofftrifluorid bis zu Stickstoff defluoriert und das durch Fluor ersetzte Chlor findet man in elementarer Form wieder.

Die untersuchten Umsetzungen zwischen Stickstofftrifluorid und den Nichtmetalloxiden bzw. Nichtmetalloxyfluoriden können in zwei Reaktionstypen unterteilt werden:

I. Fluorierung unter Sauerstoffentzug

II. Fluorierung ohne Sauerstoffentzug.

Die Fluorierung unter Sauerstoffentzug führt zu den entsprechenden Nichtmetalloxyfluoriden oder Nichtmetallfluoriden und primär zu NOF. Dieses wirkt bei den angewandten Reaktionstemperaturen entweder weiter fluorierend, wobei NO und/oder NO_2 entsteht[+], oder es bilden sich Nitrosylverbindungen gemäß nachstehenden Modellreaktionen (M = Nichtmetall)

1. $MO_x + NF_3 \longrightarrow MO_{x-1}F_y + NOF$

1a. $MO_{x-1}F_y + NF_3 \longrightarrow MF_z + NOF$

1b. $MO_{x-1}F_y + 2\ NOF \longrightarrow MF_z + NO + NO_2$

1c. $MO_x + 2\ NOF \longrightarrow MO_{x-1}F_y + NO + NO_2$

(Gleichung (2), (5), (7), (8), (9), (10), (11), (13), (14), (17), (18), (28), (29))

2. $MO_x + NF_3 \longrightarrow MF_z + NOF$

2a. $MF_z + NOF \longrightarrow NO^+(MF_{z+1})^-$

(Gleichung (1), (3), (4) (12), (20))

Die Fluorierung ohne Sauerstoffentzug führt zu den entsprechenden Oxyfluoriden, wobei Stickstofftrifluorid entweder zu Tetrafluorhydrazin oder zu Stickstoff defluoriert wird. Die Bildung von N_2F_2 ist wegen der angewandten Reaktionstemperatur nicht möglich, da dieses seinerseits mit den Oxiden oder Oxyfluoriden in Reaktion tritt [19) 20)].

Folgende Modellreaktionen sollen diesen Befund formulieren:

1. $MO_x + 2\ NF_3 \longrightarrow MO_xF_y + N_2F_4$ (Gleichung (15))

[+] NO kann auch unter den gewählten Versuchsbedingungen durch thermische Zersetzung von NO_2 entstehen.

2. $MO_x + 2\ NF_3 \longrightarrow MO_xF_y + N_2$ (Gleichung (6), (16))

3. $MO_xF_y + 2\ NF_3 \longrightarrow MO_xF_z + N_2$ (Gleichung (27))

Bei allen untersuchten Reaktionen wirkt Stickstofftrifluorid ausschließlich fluorierend, erst in Sekundärreaktionen kann der Stickstoff am Reaktionsgeschehen in Form von Nitrosylkationen teilnehmen, im Gegensatz zur Reaktion von NF_3 mit Schwefel. Das Auftreten von Verbindungen, die eine NF_2-Gruppe enthalten, konnte daher nicht beobachtet werden. Aus Stickstofftrifluorid und B_2O_3, SiO_2, SO_3 bzw. POF_3 bilden sich auf einfache Weise sehr saubere Nitrosylverbindungen $(NO^+(BF_4)^-$, $(NO)_2SiF_6$, $(NO)_2S_2O_5F_4$ und $NO^+(PF_6)^-)$.

e. Beschreibung der Versuche.

Die in den Abschnitten a, b und c behandelten Reaktionen werden teils mit strömendem Stickstofftrifluorid im Nickelrohr, teils im Nickelautoklaven unter Druck vorgenommen.

1. Reaktionen mit strömendem NF_3 im Nickelrohr

Für die Versuche Nr. 1 - 5, Nr. 7, Nr. 8 (Tab. I) und Nr. 1 (Tab. II) stand ein Nickelrohr mit der Länge von 500 mm, dem Durchmesser von 30 mm und der Wandstärke von 5 mm zur Verfügung. An beiden Enden des Rohres sind mit Hilfe von Gewinden wassergekühlte, mit Teflonringen gedichtete Metallschliffkühler aufgeschraubt. Vor dem Rohr befindet sich ein mit Kel-F-Öl gefüllter Sicherheitsblasenzähler aus Quarz.

Für die Versuche Nr. 8 (Tab. I) und Nr. 2 - 4 (Tab. II) fand ein Nickelrohr (650 mm lang, 3 mm dick, 34 mm Durchmesser), welches an einem Ende einen von außen aufgeschobenen wassergekühlten Messingring trägt, Verwendung. In eine Glasfalle vor dem Rohr, in die SO_3 bzw. die Nichtmetalloxyhalogenide $POCl_3$, $SOCl_2$ und SO_2Cl_2 eingefüllt werden und die mit einem Ölbad kurz unterhalb der jeweiligen Siedetemperatur gehalten wird, leitet man NF_3 ein. Dabei dient die Falle gleich als Blasenzähler und Stickstofftrifluorid als Trägergas.

Zur Heizung wird ein elektrischer Ofen benutzt, der sich über das Rohr schieben läßt.

Die gasförmigen Reaktionsprodukte werden in einem System von Quarzfallen, die durch verschiedene Kühlbäder auf unterschiedlichen Temperaturen gehalten werden, auskondensiert. Den Abschluß des Systems bilden zwei mit flüssiger Luft gekühlte Fallen. In der vorletzten Falle werden neben unumgesetztem NF_3 die flüchtigen Reaktionsprodukte aufgefangen, die letzte dient zum Ausschluß der Luftfeuchtigkeit.

Zu Versuch Nr. 1 (Tab. I):

In die Reaktionszone des Nickelrohres wird ein Nickelschiffchen mit B_2O_3 eingeführt. Alle Fallen werden mit flüssiger Luft gekühlt. Das gebildete $NO^+(BF_4)^-$ setzt sich an den gekühlten Enden des Rohres ab.

$NOBF_4$ (116.5) ber. F 65.05 %; N 11.98 %
gef. F 64.6 %; N 12.0 %

Im Massenspektrum treten folgende Bruchstücke auf: 68 BF_3^+; 49 BF_2^+ + NOF^+; 30 BF^+ + NO^+; 19 F^+.

Zu Versuch Nr. 2 (Tab. I):

Ein Drittel des Rohres wird mit SiO_2 gefüllt und durch feine Nickelgaze festgehalten. Auch in diesem Falle setzt sich das $(NO)_2SiF_6$ an den kalten Rohrenden ab.

$(NO)_2SiF_6$ (202.1) ber. F 56.43 %; N 13.86 %
gef. F 56.0 %; N 13.0 %

Im Massenspektrum treten diese charakteristischen Bruchstücke auf: 104 SiF_4^+; 85 SiF_3^+; 66 SiF_2^+; 49 NOF^+; 47 SiF^+; 33 SiF_2^{++} ?; 30 NO^+; 28 Si^+.

Zu Versuch Nr. 3 (Tab. I):

In der ersten Quarzfalle (mit Pentan auf -110° bis -100°C gekühlt) kondensiert das gebildete COF_2 neben NO und NO_2. Dieser Fraktion ist stets etwas SiF_4 beigemischt, das sich aus dem COF_2 und dem SiO_2-Gehalt der Quarzfalle bildet. Durch Tieftemperaturdestillation im Hochvakuum erhält man reines COF_2. In der zweiten Quarzfalle (mit fl. Luft gekühlt) befindet sich neben unumgesetztem NF_3 und CO das CF_4.

Zu Versuch Nr. 9 (Tab. I):

Das Schwefeltrioxid[+] wird in der Glasfalle auf 50°C gehalten. Die gasförmigen Reaktionsprodukte kondensieren in einer mit Aceton/Trockeneis auf -78°C gehaltenen Quarzfalle aus. An den kalten Enden des Rohres sitzt ein gelb-weißer Feststoff, der durch Sublimation im Hochvakuum in rein weißes $(NO)_2S_2O_5F_4$ übergeführt wird.

$(NO)_2S_2O_5F_4$ (280) ber. F 27.14 %; N 10.0 %; S 22.85 %
gef. F 25.6 %; N 9.7 %; S 23.0 %

Das IR-Spektrum zeigt im NaCl- und KBr-Bereich mittelstarke Banden bei 2320 cm^{-1}; 1150; 1072; 1038; 955; 900; 770; 725; 585; 555 und 535 cm^{-1}. Eine eindeutige Zuordnung der Absorptionsbanden ist ohne Kenntnis des Ramanspektrums schwierig. Die Bande bei 2320 cm^{-1} kann eindeutig dem NO^+ zugeordnet werden. Die Banden bei den höchsten Wellenzahlen fallen in den Erwartungsbereich der $\nu_{s(OSO)}$ und $\nu_{as(OSO)}$-Schwingung mit endständigem Sauerstoffatom (im ganzen sind 4 Schwingungen möglich). Anschließend sollte die Bande der $\nu_{as(SOS)}$-Brückenschwingung auftreten. Wahrscheinlich handelt es sich bei den Banden bei 770 und 725 cm^{-1} um die $\nu_{(SF)}$-Schwingungen, die Banden zwischen 500 und 600 cm^{-1} fallen in den Bereich der $\nu_{(SO_2)}$ und $\nu_{(OSF)}$-Schwingungen.

Das Massenspektrum zeigt die der Formel entsprechenden Bruckstücke: 99 SO_3F^+ (30); 83 SO_2F^+ (10); 80 SO_3^+ (100); 67 SOF^+ (2.3); 64 SO_2^+ (28); 48 SO^+ (34); 32 S^+ (8); 30 NO^+ (12); 19 F^+ (3).

[+] SO_3 wird aus Oleum dargestellt.

Die Umsetzung zwischen Pyrosulfurylfluorid[+] und NOF^{++} wird in einem Stahlautoklaven, der innen mit Teflon ausgekleidet ist, vorgenommen. Der Autoklav wird mit 13.4 g $S_2O_5F_2$ gefüllt und anschließend bei der Temperatur der flüssigen Luft 7.2 g NOF einkondensiert. Danach läßt man den Autoklav auf Raumtemperatur auftauen, beläßt ihn dort 2 Tage und erhitzt anschließend ca. 2 Stdn. auf 35°C. Es bilden sich 20 g $(NO)_2S_2O_5F_4$ (Ausbeute 99 % der Th.).

Zu Versuch Nr. 8 (Tab. II):

Die Glasfalle, in der sich $POCl_3$ befindet, wird auf 100°C gehalten. Am kalten Rohrende setzt sich $NO^+(PF_6)^-$ in schönen, farblosen Kristallen ab.

$NOPF_6$ (175) ber. F 65.2 %; N 8.0 %; P 17.72 %
gef. F 65.0 %; N 7.8 %; P 17.5 %

$NO^+(PF_6)^-$ wird in Wasser hydrolysiert, wobei HPF_6 und Stickoxide entstehen. Vom HPF_6 werden das ^{19}F- und ^{31}P-NMR-Spektrum in wässriger Lösung vermessen

HPF_6 Lit.[21] ^{19}F J_{F-P} = 713-700 Hz ^{31}P J_{P-F} = 708
gef. ^{19}F J_{F-P} = 702 Hz ^{31}P J_{P-F} = 705

(vgl. auch Versuch Nr. 2, Tab. III).

2. Reaktionen mit NF_3 unter Druck

In einem Nickelautoklaven[20] (Abb. 1) von ca. 100 ml Inhalt werden die festen oder flüssigen Reaktionspartner eingefüllt und anschließend bei der Temperatur der fl. Luft Stickstofftrifluorid einkondensiert, bei gasförmigem Reaktionspartner werden beide nacheinander einkondensiert. Danach wird der Autoklav in Stufen auf die Reaktionstemperatur erhitzt und dort einige Stdn. belassen (vgl. dazu die Tab. I, II und III). Nach

---

[+] $S_2O_5F_2$ wird aus ClCN und Fluorsulfonsäure dargestellt[22]

[++] NOF wurde von Ozark-Mahoning Co. bezogen

Abkühlung auf Raumtemperatur fängt man die gasförmigen Reaktionsprodukte in mit fl. Luft gekühlten Quarzfallen auf und trennt sie durch fraktionierte Tieftemperaturdestillation im Hochvakuum. Die flüssigen Reaktionsprodukte werden im Vakuum abgesaugt und die festen nach dem Öffnen des Autoklaven herausgeholt.

Zu Versuch Nr. 10 (Tab. I):

Bei der Umsetzung von Selendioxid mit NF_3 werden die Reaktionsprodukte in Teflonfallen auskondensiert, da das gebildete $SeOF_2$ stark mit Glas oder Quarz reagiert.

Die gasförmigen Reaktionsprodukte werden nach ihrer Trennung durch Bestimmung des Molekulargewichtes (nach Regnault in einem Kupferkolben) sowie durch das charakteristische IR-Spektrum identifiziert. Alle Einzelheiten über Versuchsbedingungen, Ausbeuten usw. sind in den Tab. I, II und III enthalten.

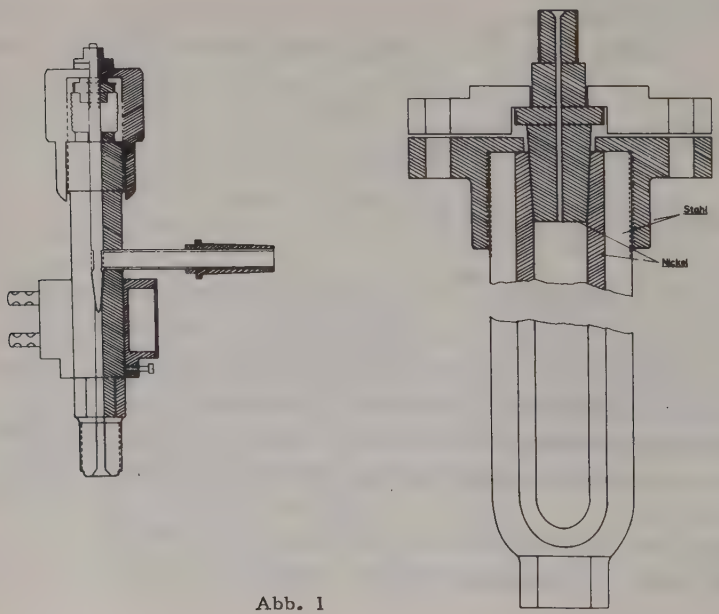


Abb. 1

Tabelle I

Daten für die Umsetzung von NF_3 mit Nichtmetalloxiden

Vers. Nr.	Reaktionspartner (NF_3/Oxid)	Art der Reaktion	Reaktionstemperatur	Verweilzeit von NF_3 im Reaktionsraum [Min.]	g eingesetztes (nicht umgesetztes) NF_3	Umsatz [%]	Reaktionsprod. [g]		% Ausb. (bez. auf umges. NF_3)
1	B_2O_3 (3:1)	Strömung	615°	145	26 (0)	100	$NOBF_4$	29	90
							$NO+NO_2+$ N_2O	3.2	
2	SiO_2 (2:1)	Strömung	615°	157	30 (0)	100	$(NO)_2SiF_6$	36	90
							SiF_4	2.2	7
							NO, NO_2, N_2O		
3	CO (1:1)	Strömung	520°	42	71 (47)	36	COF_2	30	90 - 95
							CF_4	4	15 - 20
							NO, NO_2		
	(1:1)		520°	80	50 (10.2)	80	COF_2	50	90 - 95
							CF_4	8	15 - 20
							NO, NO_2		
	Überschuß CO			80	50 (ca. 2)	96	COF_2	67	100
4	CO_2 (1:1)	Strömung	825°	2120	10 (Spuren)	100	COF_2	11	80
							CF_4	1.8	20
							NO_2, NO		
5	N_2O (1:1)	Strömung	bis 770°	557	10 (9)	10	Spuren NOF		
	NO_2 (1:1)	Strömung	bis 770°	300	10 (10)	0	Spuren NOF		

Fortsetzung Tabelle I:

Vers. Nr.	Reaktionspartner (NF_3/Oxid)	Art der Reaktion	Reaktionstemperatur	Verweilzeit von NF_3 im Reaktionsraum [Min.]	g eingesetztes (nicht umgesetztes) NF_3	Umsatz [%]	Reaktionsprod. [g]		% Ausb. (bez. auf umges. NF_3)
6	P_2O_5 (1:1)	Druck	6 Stdn., 210°, 12 Stdn., 320°, 25 Stdn., 415°, 24 Stdn., 480°		6 (0)	100	POF_3 NO, NO_2	3.5	40
	(2:1)		3 Stdn., 210° 20 Stdn., 320° 20 Stdn., 410° 24 Stdn., 480°		6 (0)	100	POF_3 $NOPF_6$ NO, NO_2	4 ca. 0.5	45 12
7	O_2 (1:1)	Strömung	bis 770°	100	34 (34)	0			
8	SO_2 (1:1)	Strömung	455°	72	24 (6)	75	SOF_2 SO_2F_2 N_2F_4 NO, NO_2	20 1 1	60 7.5 7.2
	SO_2 (1:1)	Druck	10 Stdn., 240° 16 Stdn., 340° 25 Stdn., 440° 24 Stdn., 400°		17 (0)	100	SO_2F_2 SF_6 NO_2 N_2	18.3 8.5 2.6	50 50 45
	(2:1)		10 Stdn., 240° 16 Stdn., 340° 25 Stdn., 440° 24 Stdn., 400°		17 (0)	100	SF_6 NO_2, NO, N_2 Spuren SO_2F_2	15.5	90

Fortsetzung Tabelle I:

Vers. Nr.	Reaktionspartner (NF_3/Oxid)	Art der Reaktion	Reaktionstemperatur	Verweilzeit von NF_3 im Reaktionsraum [Min.]	g eingesetztes (nicht umgesetztes) NF_3	Umsatz [%]	Reaktionsprod. [g]	% Ausb. (bez. auf umges. NF_3)
	(1:2)		10 Stdn., 240° 16 Stdn., 340° 25 Stdn., 440° 24 Stdn., 400°		8.6 (0)	100	SO_2F_2 9.3 SOF_2 7.8 NO_2, NO, N_2	50 50
9	SO_3 Überschuß NF_3	Strömung	520°	80	30 (20)	33	SO_2F_2 7 SOF_2 2.5 $(NO)_2[S_2O_5F_4]$ 7 NO, NO_2 Spuren SF_6	ca. 30 4 30
				230	35 (10)	70	SO_2F_2 16 SOF_2 6.0 $(NO)_2[S_2O_5F_4]$ 17 NO, NO_2 Spuren SF_6	30 3 35
	SO_3 (1:1)	Druck	10 Stdn., 230° 16 Stdn., 340° 20 Stdn., 440° 16 Stdn., 400°		12 (0)	100	SF_6 3.1 SO_2F_2 6.5 NO, NO_2 gelbgrüner Festkörper uneinheitlicher Zusammensetzung	25 25

Fortsetzung Tabelle I:

Vers. Nr.	Reaktionspartner (NF_3/Oxid)	Art der Reaktion	Reaktionstemperatur	Verweilzeit von NF_3 im Reaktionsraum [Min.]	g eingesetztes (nicht umgesetztes) NF_3	Umsatz [%]	Reaktionsprod. [g]		% Ausb. (bez. auf umges. NF_3)
	(2:1)		10 Stdn., 230° 16 Stdn., 340° 20 Stdn., 440° 16 Stdn., 400°		8.6 (0)	100	SF_6 NO, NO_2 gelbgrüner Festkörper uneinheitlicher Zusammensetzung Spuren SO_2F_2	3.6	40
10	SeO_2 (1:1)	Druck	10 Stdn., 230° 16 Stdn., 360° 22 Stdn., 440° 16 Stdn., 380°		7 (0)	100	$SeOF_2$ SeF_6 NO, NO_2	10 3.	50 30
11	J_2O_5 (1:1)	Druck	18 Stdn., 220° 30 Stdn., 280° 30 Stdn., 320°		7 (7)	0	J_2, O_2 NF_3		

Tabelle II

Versuchsdaten zur Reaktion von NF_3 mit Nichtmetalloxyhalogeniden

Nr.	Reaktionspartner	Reaktionstemp.	Art der Reaktion (NF_3/Oxyhalogenid)	NF_3 Min. im Reakt.-Raum	Eingesetztes/nicht umgesetztes NF_3 [g]	Umsatz [%]	Reaktionsprodukte [g, %][+]
1	$COCl_2$	310°	Strömung (1:2)	5.4	11/2	82	COF_2 (4.4, 35 %) $COFCl$ (20.2, 65 %); Cl_2
		360°	Strömung (1:1)	5.7	25/7	72	COF_2 (21, 85 %) $COFCl$ (9.4, 15 %); Cl_2
		400°	Strömung (1:1)	2.3	20/7.5	62.5	COF_2 (18.5, ca. 100 %); Cl_2
2	$POCl_3$	16 Stdn., 195°++ 12 Stdn., 250° 15 Stdn., 240°	Druck (1:1)		14.5/0	100	$POF_3 + Cl_2$ (41.5, ca. 100 %)
		18 Stdn., 140° 3 Stdn., 180°	Druck (2:3)				keine Reaktion
		6 Stdn., 140° 36 Stdn., 210°	Druck (2:3)		9.5/Spuren	100	POF_3+Cl_2 (26, ca. 92 %); Spuren $POFCl_2$
		$4\frac{1}{2}$ Stdn., 140° 36 Stdn., 195°	Druck (2:3)		9.5/2	74	POF_3+Cl_2 (13.2, 60 %) POF_2Cl (4.5, 25 %) $POFCl_2$ (3, 6 %)
		310°	Strömung (Überschuß NF_3)	370	31/5	84	$NOPF_6$ (22, 70 %) $POF_3 + Cl_2$ (31, 30 %)

Fortsetzung Tabelle II:

Nr.	Reaktionspartner	Reaktionstemp.	Art der Reaktion (NF_3/Oxyhalogenid)	NF_3 Min. im Reakt.-Raum	Eingesetztes/nicht umgesetztes NF_3 [g]	Umsatz [%]	Reaktionsprodukte [g, %]
3	$SOCl_2$	300°	Strömung (Überschuß NF_3)	70	20/17	15	SOF_2 + Cl_2 (7.7, 75 %)
		360°	Strömung (Überschuß NF_3)	110	30/5	83	SOF_2 + Cl_2 (51.4, 80 %)
4	SO_2Cl_2	265°	Strömung (Überschuß NF_3)	280	42/12	71	SO_2F_2 (19, 30 %) SO_2FCl (105, 70 %); Cl_2
		310°	Strömung (Überschuß NF_3)	120	30/13	57	SO_2F_2 (18, 50 %) SO_2FCl (42, 50 %); Cl_2
		360°	Strömung (Überschuß NF_3)	240	25/5	80	SO_2F_2 (34, 80 %) SO_2FCl (15.5, 15 %); Cl_2

+ Ausb. bezogen auf umgesetztes NF_3

++ Die in dieser Spalte angegebenen Reaktionstemperaturen beziehen sich stets nur auf einen Versuch. Der Autoklav wird in Temperaturintervallen auf die eigentliche Reaktionstemperatur gebracht.

Tabelle III

Versuchsdaten zur Umsetzung von NF_3 mit Nichtmetalloxyfluoriden unter Druck

Nr.	Reaktionspartner	Reaktionstemperatur	NF_3/Oxyfluorid	Eingesetztes/nicht umgesetztes NF_3 [g]	Umsatz [%]	Reaktionsprodukte [g, %]
1	NOF	24 Stdn., 290° 24 Stdn., 390° 30 Stdn., 440°	1:1 dazu 3 g CsF			keine Reaktion
	NO_2F	24 Stdn., 280° 24 Stdn., 390° 30 Stdn., 440°	1:1 dazu 4 g CsF			keine Reaktion
2	POF_3	12 Stdn., 320° 12 Stdn., 400° 24 Stdn., 480° 24 Stdn., 400°	1:1	8.2/0	100	$NOPF_6$ (16, 80 %) PF_5 (0.7, 5 %)
3	SOF_2	12 Stdn., 240° 24 Stdn., 360° 24 Stdn., 440° 12 Stdn., 400°	1:1	16.3/0	100	$SO_2F_2 + SF_6 + SOF_2$ (20 g) (SO_2F_2/SF_6 ca. 1:3)
		12 Stdn., 260° 20 Stdn., 340° 36 Stdn., 400°	2:3 dazu 4 g CsF	7/3	57	SOF_4 (5, 50 %) $SO_2F_2 + SF_6$ (2 g, 1:1)
	SO_2F_2	18 Stdn., 250° 12 Stdn., 370° 24 Stdn., 450° 12 Stdn., 410°	1:1 dazu 3.5 g CsF			Spuren SF_6, NO, NO_2

Teil B

Iminoschwefeldifluoride

I. Allgemeine Darstellungsverfahren

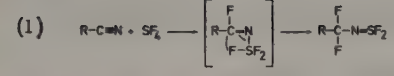
Mit der Darstellung von Schwefeltetrafluorid[23] wurden die Iminoschwefeldifluoride zugänglich. Sie werden der Reihe der acyclischen Schwefel-Stickstoff-Fluor-Verbindungen mit Schwefel der Oxydationsstufe +4 zugeordnet und leiten sich vom noch unbekannten Grundkörper $F\text{-}N{=}SF_2$ ab.

Die Darstellung der einzelnen Glieder dieser Verbindungsklasse erfolgt grundsätzlich mit Hilfe von Schwefeltetrafluorid. Bis heute sind nur Trifluormethyliminoschwefeldifluorid ($CF_3N{=}SF_2$) und N-pentafluorschwefeliminoschwefeldifluorid ($SF_5N{=}SF_2$) durch direkte Fluorierung von Methylthiocyanat[24] und S_4N_4[25] bzw. N-Chloriminoschwefeldifluorid ($ClN{=}SF_2$) durch die Spaltung von N-Fluorformyliminoschwefeldifluorid ($COFN{=}SF_2$) mit Chlor[26] dargestellt worden.

Die Bildung einer $=SF_2$-Gruppe unter Zuhilfenahme von SF_4 läßt sich aus der Struktur des Schwefeltetrafluorides[27] erklären. Die Fluoratome und das einsame Elektronenpaar gruppieren sich als trigonale Bipyramide um das Schwefelatom, wobei die Spitzenpositionen der Pyramide mit Fluoratomen besetzt sind. Die Bindungsabstände zwischen den Fluors an der Spitze der Pyramide und den in der Pyramidenebene zum Schwefel sind unterschiedlich lang (der S-F-Bindungsabstand zur Pyramidenspitze ist länger). Dadurch können diese beiden Fluoratome leichter in Reaktion treten unter Ausbildung einer $=SF_2$-Gruppe.

Die im folgenden aufgeführten Reaktionstypen können zur Darstellung von Iminoschwefeldifluoriden herangezogen werden.

Schwefeltetrafluorid lagert sich an eine Kohlenstoff-Stickstoff-Dreifachbindung nach folgendem Mechanismus an

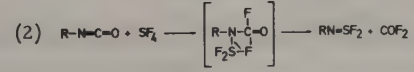
(1) 

Acetonitril reagiert bis 260° nicht mit SF_4.

Ist der Rest R leicht abspaltbar, so wird das Kohlenstoffatom der C≡N-Gruppe dreifach fluoriert unter Ausbildung von $CF_3N{=}SF_2$, wie die Umsetzungen von SF_4 mit BrCN, NaCN, NaOCN, NaSCN[28] zeigen.

Isocyanatverbindungen (R-N=C=O) reagieren mit Schwefeltetrafluorid auf zwei unterschiedlichen Wegen.

Stellt R einen Alkyl- oder Arylrest dar, so erfolgt die Umsetzung gemäß

(2) 

Diese Reaktionsweise ist durch die starke Kohlenstoff-Stickstoff-Einfachbindung und die hohe Standardbildungsenthalpie des COF_2 ($\Delta H^{\circ}_{273.15} = -150 \frac{kcal}{Mol}$) begünstigt.

Ist dagegen die N=C=O-Gruppe an Silizium oder Phosphor gebunden, so erhält man N-Fluorformyliminoschwefeldifluorid[29] und Silizium-Fluor- oder Phosphor-Fluor-Verbindungen gemäß

(3) $Si(NCO)_4 + 4\ SF_4 \longrightarrow SiF_4 + 4\ [F_2S{=}N{=}C{=}O] \rightarrow 4\ COFN{=}SF_2$

Die schwache Heteroatom-Stickstoff-Bindung und die hohe Heteroatom-Fluor-Bindungsenthalpie bestimmen diesen Reaktionsverlauf.

Beide Reaktionstypen können auftreten, wenn die N=C=O-Gruppe an ein Schwefelatom gebunden ist.

1. Die Bildung von COF_2 und des entsprechenden Iminoschwefeldifluorides konnte bei der Umsetzung von FSO_2NCO[30] bzw. von CF_3SNCO[31] mit Schwefeltetrafluorid beobachtet werden.

2. Der Verlauf gemäß der Gleichung (3) konnte bei der Umsetzung von Methylsulfurylisocyanat mit SF_4[29] festgestellt werden.

Dieses unterschiedliche Verhalten der Sulfurylisocyanate gegenüber SF_4 kann man sich wie folgt erklären:

die Schwefel-Stickstoff-Einfachbindung zwischen Schwefel und der Isocyanatgruppe kann durch d_π - p_π -Überlappung wesentlich verstärkt werden. Dieser Effekt ist besonders dann stark ausgeprägt, wenn am Schwefel noch stark elektronegative Gruppen oder Atome (wie z.B. CF_3 oder Fluor) gebunden sind. Im Falle der Methyl-Gruppe, die einen Elektronen-Donator darstellt, wird die zusätzliche Bindungsverstärkung geschwächt wenn nicht sogar unterbunden. In diesem Fall wird dann bei einem Angriff des SF_4 die Schwefelstickstoff-Bindung gespalten während diese sonst erhalten bleibt und COF_2 gebildet wird.

Werden primäre Amine mit Schwefeltetrafluorid umgesetzt, so erfolgt unter HF-Abspaltung die Bildung eines Iminoschwefeldifluorides gemäß

(4) $RNH_2 + SF_4 \longrightarrow RN{=}SF_2 + 2\ HF$

(R = CH_3[32) 33)]; C_6H_5[34)]; C_6F_5[35)]; FSO_2[36)]; SF_5[37)]; CF_3S[31)])

Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung von Methyliminoschwefeldifluorid bietet sich mit der Umsetzung von Methylamin und Chlorschwefelpentafluorid[33)]. Eine interessante Modifikation in der Reaktion zwischen Schwefeltetrafluorid und Aminen wurde von MAC DIAMID et al[38)] gefunden.

(5) $RNSi(CH_3)_3 + SF_4 \longrightarrow RN{=}SF_2 + HF + (CH_3)_3SiF$

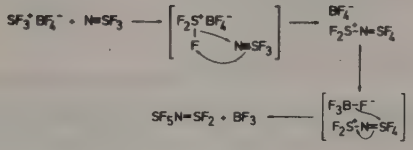
(R = C_2H_5)

(6) $RN(Si(CH_3)_3)_2 + SF_4 \longrightarrow RN{=}SF_2 + 2\ (CH_3)_3SiF$

(R = CH_3; CN[39)])

In Gegenwart von Bortrifluorid lagert sich Schwefeltetrafluorid an die N≡S-Dreifachbindung des $N{\equiv}SF_3$ an, wobei folgender Reaktionsmechanismus angenommen wurde[40]

(7)



Unterschiedliche Ausbeuten an $CF_3N{=}SF_2$ bilden sich, wenn organische Basen (wie Harnstoff, Cyanamid, Dicyandiamid und Melamin) mit überschüssigem SF_4 im Temperaturbereich von 150° bis 300°C umgesetzt werden[41].

II. Die Darstellung einiger Iminoschwefeldifluoride

1. N-Cyanoiminoschwefeldifluorid und N,N'-Iminoschwefeldifluoriddifluormethan.

Cyanamid reagiert bei 40°C mit einem Überschuß an Schwefeltetrafluorid in Gegenwart von Natriumfluorid als HF-Fänger in 65 proz. Ausbeute zu N-Cyanoiminoschwefeldifluorid [39] ($NCN{=}SF_2$), gemäß

(8) $H_2N\text{-}CN + SF_4 \longrightarrow NCN{=}SF_2 + 2\ HF$

Als Nebenprodukt bildet sich bei dieser Reaktion mit 25 proz. Ausbeute N,N'-Iminoschwefeldifluoriddifluormethan ($SF_2{=}N\underset{F}{\overset{F}{C}}N{=}SF_2$). Die Bildung dieses Produktes kann man sich aus der Umsetzung von N-Cyanoiminoschwefeldifluorid und überschüssigem Schwefeltetrafluorid erklären, gemäß

(9) $SF_2{=}NCN + SF_4 \longrightarrow SF_2 = NCF_2N{=}SF_2$

Um die Bildung von N,N'-Iminoschwefeldifluoriddifluormethan bei der Reaktion zwischen Cyanamid und Schwefeltetrafluorid gemäß der Reaktionsgleichung (9) zu belegen, wird SF_2=NCN mit einem Überschuß an SF_4 auf 150°C erhitzt. Dabei bildet sich in 50 proz. Ausbeute SF_2=NCF_2N=SF_2 neben CF_3N=SF_2 und NSF.

2. N-Fluorsulfuryliminoschwefeldifluorid

Sulfurylamid ($H_2NSO_2NH_2$) reagiert mit überschüssigem Schwefeltetrafluorid in Gegenwart von NaF als HF-Fänger im Temperaturbereich von 85° bis 235°C in unterschiedlichen Ausbeuten zu N-Fluorsulfuryliminoschwefeldifluorid[36] (FSO_2N=SF_2) neben N≡SF, gemäß

(10) $H_2NSO_2NH_2 + 2\ SF_4 \longrightarrow FSO_2N{=}SF_2 + N{\equiv}SF + 4\ HF$

Die maximale Ausbeute wird zwischen 100° und 170°C erreicht (vgl. Tab. IV). Oberhalb von 170°C nimmt der Anteil an N-Fluorsulfuryliminoschwefeldifluorid und N≡SF allmählich ab. In zunehmendem Maße bildet sich SF_6.

Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung von FSO_2N=SF_2 bietet die Umsetzung von Amidosulfonsäure ($HOSO_2NH_2$) mit Schwefeltetrafluorid im Temperaturbereich von 130° bis 230°C, gemäß

(11) $HOSO_2NH_2 + 2\ SF_4 \longrightarrow FSO_2N{=}SF_2 + SOF_2 + 3\ HF$

Bei dieser Reaktion liegt die optimale Reaktionstemperatur bei 180°C.

Setzt man Chlorsulfurylisocyanat mit Schwefeltetrafluorid (Verhältnis 1:1) bei 220°C unter Druck um, dann findet man unter den gasförmigen Produkten COF_2, Cl_2, SO_2F_2, NSF und unumgesetztes SF_4. Als Hauptprodukt bildet sich in 80 proz. Ausbeute Fluorsulfurylisocyanat (FSO_2NCO). Daneben entsteht mit 10 Prozent Ausbeute N-Fluorsulfuryliminoschwefeldifluorid. Man kann die Reaktion wie folgt formulieren:

(12) $4\ ClSO_2NCO + SF_4 \longrightarrow 4\ FSO_2NCO + 1/2\ S_2Cl_2 + 11/2\ Cl_2$

(13) $FSO_2NCO + SF_4 \longrightarrow FSO_2N{=}SF_2 + COF_2$

3. N-Chlorsulfuryliminoschwefeldifluorid

Chlorsulfurylamid ($ClSO_2NH_2$) reagiert mit Schwefeltetrafluorid bei 50° bis 60°C in Gegenwart von NaF mit 85 proz. Ausbeute zu N-Chlorsulfuryliminoschwefeldifluorid ($ClSO_2N{=}SF_2$) gemäß

(14) $ClSO_2NH_2 + SF_4 \longrightarrow ClSO_2N{=}SF_2 + 2\ HF$

4. N-Fluorformyliminoschwefeldifluorid

Harnstoff (H_2NCONH_2) setzt sich zwischen 50° und 150°C mit SF_4 in Gegenwart von NaF in unterschiedlichen Ausbeuten zu N-Fluorformyliminoschwefeldifluorid ($COFN{=}SF_2$) neben $N{\equiv}SF$ um, gemäß

(15) $H_2NCONH_2 + 2\ SF_4 \longrightarrow COFN{=}SF_2 + N{\equiv}SF + 4\ HF$

Die maximale Ausbeute wird bei 75°C erreicht (vgl. Tab. V). Oberhalb von 100°C nimmt der Anteil an N-Fluorformyliminoschwefeldifluorid und $N{\equiv}SF$ stark ab. In zunehmendem Maße bildet sich SF_6 und COF_2, welches sich aus der thermischen Zersetzung des $COFN{=}SF_2$ (vgl. Tab. VII) bildet.

Wird dagegen die Umsetzung zwischen Harnstoff und SF_4 in Gegenwart von CsF durchgeführt, so bilden sich nur COF_2, SOF_2, SF_6 neben unumgesetztem SF_4.

Eine weitere Möglichkeit, die zur Bildung von N-Fluorformyliminoschwefeldifluorid führt, bietet die Umsetzung von Difluorphosphorylisocyanat mit SF_4 bei Raumtemperatur. Dabei fällt $COFN{=}SF_2$ in 65 proz. Ausbeute neben POF_3 an, gemäß

(16) $POF_2NCO + SF_4 \longrightarrow COFN{=}SF_2 + POF_3$.

III. IR- und NMR-Spektren

Über die Iminoschwefeldifluoride liegt bereits zahlreiches spektroskopisches Datenmaterial vor. Als charakteristische Schwingungen treten die Valenzschwingung $\nu_{(S=N)}$ der Schwefelstickstoff-Doppelbindung neben den

symmetrischen und asymmetrischen Valenzschwingungen $\nu_{(S-F)}$ der $=SF_2$-Gruppe auf.

In der Tabelle I sind die Frequenzen für diese Schwingungen aller bis jetzt vermessenen Iminoschwefeldifluoride aufgeführt.

Tabelle I

Substanz	$\nu_{(S=N)}$ cm^{-1}	$\nu_{as(S-F)}$ cm^{-1}	$\nu_{s(S-F)}$ cm^{-1}	Δ	Lit.
$CF_3N=SF_2$	1387	760	714	46	28, 57
$C_2F_5N=SF_2$	1411	758	714	44	57
$C_6F_5N=SF_2$	1370	717	655	62	35
$C_6H_5N=SF_2$	1398				
$CH_3N=SF_2$	1350	858	708	150	33
$FSO_2N=SF_2$	1275	800	737	63	hier
$ClSO_2N=SF_2$	1220	805	728	77	hier
$SF_5N=SF_2$	1313	760	714	46	37
$NCN=SF_2$	1348	765	725	40	hier
$SF_2NCF_2NSF_2$	1365	751	705	46	hier
$COFN=SF_2$	1340	752	721	31	hier
$CF_3SN=SF_2$	1287	736	665	71	31
$ClN=SF_2$	1204	744	687	57	26
$C_6H_5CF_2N=SF_2$	1398				28
SOF_2		808	748	60	58
SSF_2		760	717	43	59

Für die Iminoschwefeldifluoride sollte eine einer N=S-Doppelbindung gemäß

$$R-\bar{N}=\bar{S}F_2$$

entsprechende $\nu_{(N=S)}$-Frequenz auftreten. Diese müßte nach der Definition von SIEBERT[42] bei ca. 1145 cm^{-1} (in der unkorrigierten Berechnung) liegen. Die in der Tab. I aufgeführten $\nu_{(N=S)}$-Frequenzen liegen jedoch alle höher. Selbst die Annahme einer mechanischen Kopplung mit z.B. $\nu_{(C-F)}$-; $\nu_{(SO_2)}$- und $\delta_{(C-H)}$-Schwingungen, welche zweifels-

ohne vorhanden ist, klärt den Befund nicht völlig.

Wie A. MÜLLER, O. GLEMSER und B. KREBS[43] erstmals bei der Berechnung für das $SF_5N{=}SF_2$, einem Molekül mit ungekoppelter $\nu_{(N=S)}$-Schwingung, zeigen konnten, liegt der N=S-Bindungsgrad (nach dem Zweimassenmodell berechnet) bei $N_{(N=S)}=2.2$ (unkorrigiert 2.65).

Die Berechnung für das N-Chloriminoschwefeldifluorid, bei welchem die $\nu_{(N=S)}$-Frequenz ebenfalls sehr charakteristisch liegt, ergibt einen Bindungsgrad $N_{(N=S)} = 1.9$ (unkorrigiert 2.22). Die Kraftkonstante beträgt $f_{NS} = 8.3$ mdyn/Å.

Bei allen anderen Verbindungen der Tab. I liegt die $\nu_{(N=S)}$-Frequenz in der gleichen Größenordnung. Die Unterschiede sind einerseits auf Bindungsänderungen, andererseits auf mechanische Kopplungen zurückzuführen. Die Trennung beider Einflüsse ist recht schwierig.

Folgende Schlußfolgerung erscheint jedoch gerechtfertigt:

der Bindungsgrad aller in der Tab. I aufgeführten Iminoschwefeldifluoride ist höher als zwei, entsprechend der Formen

$$\underset{\text{(I)}}{R\text{-}\bar{N}{=}\bar{S}F_2} \qquad \underset{\text{(II)}}{R\text{-}N{\equiv}\bar{S}F_2}$$

durch eine Bindungsverstärkung wegen p_π - d_π -Überlappung vom Stickstoff zum Schwefel. Der Struktur (II) muß ein wesentlicher Anteil zugeordnet werden. Bei der Frage nach den Maßen der p_π - d_π -Überlappung spielt sicherlich die Elektronegativität der am Stickstoff gebundenen Atome bzw. Gruppen eine wesentliche Rolle (wie man z.B. beim $ClN{=}SF_2$ sehen kann). Zur Klärung dieser Frage könnte das N-Fluoriminoschwefeldifluorid ($F\text{-}N{=}SF_2$) entscheidend beitragen.

Die Betrachtung der $\nu_{(S-F)}$-Frequenzen in der Tab. I läßt keine so eindeutige Schlußfolgerung zu, da auch hier mechanische Kopplungen zu Verschiebungen führen.

In der Tabelle II sind die Schwingungsfrequenzen und ihre versuchsweise Zuordnung der in Abschnitt II beschriebenen Iminoschwefeldifluoride aufgeführt.

Tabelle II

$NCN{=}SF_2$[b]	$SF_2{=}NCF_2N{=}SF_2$[b]	$COFN{=}SF_2$[b]	$FSO_2N{=}SF_2$[b, c]	$ClSO_2N{=}SF_2$[c]	Zuordnung
2253 (st)[a]					$\nu_{(C\equiv N)}$
		1840 (sst)			$\nu_{(C=O)}$
1465 (m)			1465 (sst) 1440 (sst)[c]	1397 (sst)	$\nu_{as(SO_2)}$
1348 (sst)	1365 (sst)	1350 (sst)	1275 (sst) 1257 (sst)[c]	1220 (sst)	$\nu_{(N=S)}$
			1237 (sst) 1225 (sst)[c]	1179 (sst)	$\nu_{s(SO_2)}$
	1155 (st)				$\nu_{as(C-F)}$
		1152 (sst)			$\nu_{(C-F)}$
	1090 (st)				$\nu_{s(C-F)}$
843 (sst)		856 (st)			$\nu_{(C-N)}$
			848 (sst) 838 (sst)[c]		$\nu_{(S-F)}$
765 (sst)	751 (sst)	752 (sst)	800 (sst) 782 (sst)[c]	805 (sst)	$\nu_{as(S-F)}$
725 (sst)	705 (sst)	721 (sst)	736 (sst) 722 (sst)[c]	728 (sst)	$\nu_{s(S-F)}$
			670 (sst) 680 (st)[c]	656 (sst)	$\nu_{(S-N)}$
610 (m)			627 (m)[c]	597 (sst)	$\nu_{(S-Cl)}$
525 (m)	518 (m)	520 (m)	587 (m) 550 (st) 472 (sst) 587 (m)[c] 552 (st)[c] 473 (sst)[c]	445 (m)	Deformations-Schwingungen

[a] sst = sehr stark, st = stark, m = mäßig

[b] Substanz gasförmig vermessen

[c] als kapilarer Film

(Die Spektren sind auf Seite 72-74 abgebildet.)

Die Zuordnung zu der symmetrischen und asymmetrischen Schwingung $\nu_{(C-N)}$ der Stickstoff-Kohlenstoff-Bindung im N, N'-Iminoschwefeldifluoriddifluormethan ist ohne Kenntnis des Ramanspektrums schwierig.

Die Zuordnung zu den $\nu_{(SO_2)}$-Schwingungen bzw. $\nu_{(S-F)}$- und $\nu_{(S-Cl)}$-Schwingungen erfolgte nach den Untersuchungen von M. SPOLITI et al [44].

In der Tabelle III sind die δ_F-Werte neben Multiplizität und J_{F-F}-Kopplungskonstanten, der in Abschnitt II beschriebenen Substanzen angegeben.

Tabelle III

Substanz	Art der Resonanz	Multiplizität	Intensität	J_{F-F}(Hz)	δ_F(ppm)	Temp. (°C)
$NCN{=}SF_2$	SF_2	Singulett			-48.7	-30
$SF_2NCF_2NSF_2$	SF_2	Triplett	2	14.5	-49.5	-50
	CF_2	Quintett	1		+40.6	
$COFN{=}SF_2$	SF_2	Singulett	2		-42.5	+30
	CF	Singulett	1		-21.02	
	SF_2	Dublett	2	4	-35.7	-80
	CF	Triplett	1		-19.5	
$FSO_2N{=}SF_2$	SF_2	Dublett	2	9	-37.4	-30
	SF	Triplett	1		-61.5	
$ClSO_2N{=}SF_2$	SF_2	Singulett			-37.7	+30

Wie der Tab. III entnommen werden kann, zeigt das ^{19}F-NMR-Spektrum für das N-Cyanoiminoschwefeldifluorid und das N-Chlorsulfurylimino-schwefeldifluorid erwartungsgemäß ein Singulett bei -48.7 bzw. -37.7 ppm. Bei dem N, N'-Iminoschwefeldifluoriddifluormethan und dem N-Fluorsulfuryliminoschwefeldifluorid treten Multipletts (ein Triplett für die $=SF_2$-Gruppe und ein Quintett für die CF_2-Gruppe bzw. ein Dublett für die

$=SF_2$-Gruppe und ein Triplett für die SO_2F-Gruppe) auf, die sich aus der Spin-Spin-Kopplung der Fluoratome ableiten. Für das N-Fluorformyliminoschwefeldifluorid findet man bei $+30^{\circ}C$ nur je ein Singulett (Intensität 1:2). Erst bei $-80^{\circ}C$ zeigt sich ein Dublett für die $=SF_2$-Gruppe und ein Triplett für die COF-Gruppe. Allerdings ist die Fluor-Fluor-Kopplung mit $J_{F-F} = 4$ Hz sehr gering[45]. Eine N-F-Kopplung konnte in allen Fällen nicht beobachtet werden. Der Stickstoff bewirkt bei Normaltemperatur nur eine Verbreiterung der Linien.

IV. Experimenteller Teil.

1. Darstellung der Iminoschwefeldifluoride

Die hier behandelten Reaktionen werden in Stahlautoklaven unter Druck durchgeführt. Die Zusammensetzung der Substanzen werden durch Elementaranalyse und Bestimmung der Molmasse bewiesen.

a. 0.2 Mole Cyanamid[+] und ein Überschuß an Schwefeltetrafluorid[++] (Verhältnis 1:2.2) werden in Gegenwart von 20 g völlig trockenem Natriumfluorids in einem Stahlautoklaven (0.5 l Inhalt) 12 Stdn. bei Raumtemperatur belassen, anschließend 60 Stdn. auf $33^{\circ}C$ und 12 Stdn. auf $40^{\circ}C$ erhitzt. Nachdem der Autoklav auf Zimmertemperatur abgekühlt ist, wird das unumgesetzte SF_4 bei Normaldruck abgelassen. Die Reaktionsprodukte werden im Vakuum abgesaugt und durch Vakuumtieftemperatur-Destillation getrennt. Bei der Umsetzung bilden sich zwischen 14 und 15 g N-Cyanoiminoschwefeldifluorid. Dies entspricht ca. 65 Prozent der Th.

$NCN=SF_2$ (110) ber. C 10.91 %; F 34.55 %; N 25.45 %; S 29.1 %
gef. C 10.5 %; F 33.5 %; N 25.8 %; S 30.3 %
Molekulargewicht kryoskopisch in Benzol 111 und 113

[+] Cyanamid wird von Fluka bezogen

[++] Schwefeltetrafluorid, Air Products and Chemicals, USA.

Als Nebenprodukt entstehen ca. 10 bis 11 g N,N'-Iminoschwefeldifluoriddifluormethan (ca. 25 Prozent der Th.)

$SF_2{=}NCF_2N{=}SF_2$ (218) ber. C 5.5 %; F 52.3 %; N 12.83 %; S 29.35 %
gef. C 5.8 %; F 51.1 %; N 13.27 %; S 30.1 %
Molekulargewicht kryoskopisch in Benzol 218 und 220
nach Regnault 217

Als zweite Möglichkeit zur Darstellung von N,N'-Iminoschwefeldifluorid-difluormethan bietet sich die Umsetzung zwischen N-Cyanoiminoschwefeldifluorid und Schwefeltetrafluorid an.

In einem Stahlautoklaven (0.65 l Inhalt) werden 0.1 Mol $NCN{=}SF_2$ mit überschüssigem SF_4 (Verhältnis 1:1.5) 2 Stdn. auf 100° und 12 Stdn. auf 160°C erhitzt. Nach dem Abkühlen des Autoklaven auf Raumtemperatur wird überschüssiges SF_4 neben $CF_3N{=}SF_2$ und NSF bei Normaldruck abgelassen und dann das Reaktionsprodukt im Vakuum abgesaugt.

Bei der Umsetzung bilden sich ca. 10 bis 11 g N,N'-Iminoschwefeldifluoriddifluormethan (ca. 50 Prozent der Th.).

b. Zur Darstellung des N-Fluorsulfuryliminoschwefeldifluorids werden 0.1 Mol Sulfurylamid oder 0.1 Mol Amidosulfonsäure und ein Überschuß SF_4 im Stahlautoklaven (100 ml Inhalt, Abb. 1) in Gegenwart von 20 g völlig trockenem NaF stufenweise auf die Reaktionstemperatur gebracht. Nachdem der Autoklav auf Raumtemperatur abgekühlt ist, kondensiert man die gasförmigen Produkte in mit flüssiger Luft gekühlten Quarzfallen aus. Das $FSO_2N{=}SF_2$ wird im Hochvakuum abgesaugt und durch Tieftemperaturdestillation gereinigt. In der Tab. IV sind alle weiteren Versuchsdaten angegeben.

Tabelle IV

Vers. Nr.	Ausgangs-substanz je 0.1 Mol	Verhältnis von Ausgangs-substanz zu SF_4	unumges. $SF_4 + SOF_2$ (g)	Reaktions-temp. (°C)	Reaktions-produkt (g)		Ausb. bezg. auf einges. Ausgangs-Sub.	HF-Fänger (g)
1	$H_2NSO_2NH_2$	1:3	18	12 Stdn. 50 48 Stdn. 85	FSO_2NSF_2 NSF	(1) (0.4)	6 6	NaF (20)
2	"	1:2.5	14.5	3 Stdn. 85 12 Stdn.100	FSO_2NSF_2 NSF	(6.1) (2)	36 30	NaF (23)
3	"	1:3	13	12 Stdn. 80 15 Stdn.130 5 Stdn.170	FSO_2NSF_2 NSF Sp. SO_2F_2 Sp. SF_6	(6) (2)	36 30	NaF (19)
4	"	1:3	12	2 Stdn. 80 2 Stdn.110 12 Stdn.170 6 Stdn.235	FSO_2NSF_2 NSF SF_6 Sp. SO_2F_2	(5) (1.5) (5)	30 23	NaF (20)
5	"	1:2.8	4	12 Stdn.230 7 Stdn.275	FSO_2NSF_2 NSF SF_6 Sp. SO_2F_2	(2) (0.8) (14)	12 12	NaF (22)
6	$HOSO_2NH_2$	1:2.4	20	12 Stdn. 75 2 Stdn.130	FSO_2NSF_2	(1.8)	11	NaF (18)
7	"	1:2.4	17	5 Stdn. 50 12 Stdn. 90 12 Stdn.120 36 Stdn.135	FSO_2NSF_2	(2.5)	15	NaF (20)

Fortsetzung Tabelle IV

Vers. Nr.	Ausgangs-substanz je 0.1 Mol	Verhältnis von Ausgangs-substanz zu SF_4	unumges. $SF_4 + SOF_2$ (g)	Reaktions-temp. (^oC)	Reaktions-produkt (g)	Ausb. bezg. auf einges. Ausgangs.-Sub.	HF-Fänger (g)
8	$HOSO_2NH_2$	1:2.8	15	3 Stdn. 85 3 Stdn. 135 12 Stdn. 180	FSO_2NSF_2 (4) SF_6 (3) Sp. SO_2F_2 + NSF	24	NaF (19)
9	"	1:2.4	12	2 Stdn. 100 3 Stdn. 180 12 Stdn. 220	FSO_2NSF_2 (1) SF_6 (5) Sp. SO_2F_2 + NSF elementarer Schwefel	6	NaF (21)

$FSO_2N{=}SF_2$ (167) ber. F 34,15 %; N 8.34 %; S 38.35 %
gef. F 33.9 %; N 8.64 %; S 38.55 %
Molekulargewicht kryoskopisch in Benzol 166 und 167

In einem Stahlautoklaven (0.5 l Inhalt) werden 28 g $ClSO_2NCO$[+] und 24 g SF_4 12 Stdn. auf 180°C erhitzt und anschließend 6 Stdn. auf 220°C. Nachdem der Autoklav auf Zimmertemperatur abgekühlt ist, werden die gasförmigen Reaktionsprodukte (COF_2, Cl_2, SO_2F_2, NSF und unumgesetztes SF_4) bei Normaldruck abgelassen und die flüssigen im Vakuum abgesaugt. Diese trennt man durch Vakuum-Tieftemperaturdestillation. Es haben sich 20 g Fluorsulfurylisocyanat (ca. 80 % der Th.) und 3.5 g N-Fluorsulfuryliminoschwefeldifluorid (ca. 10 % der Th.) gebildet.

c. In einem Stahlautoklaven (0.5 l Inhalt) werden 40 g Chlorsulfurylamid[++] mit 37.4 g Schwefeltetrafluorid in Gegenwart von 30 g völlig trockenem Natriumfluorids 3 Stdn. auf 50° und anschließend 2 Stdn. auf 60°C erwärmt. Dabei wird der Autoklav geschüttelt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch im Vakuum abgesaugt und durch fraktionierte Destillation gereinigt. Man erhält pro Ansatz zwischen 51 und 54 g N-Chlorsulfuryliminoschwefeldifluorid ca. 80 % der Th.

$ClSO_2N{=}SF_2$ (183.5) ber. Cl 19.34 %; F 20.7 %; N 7.63 %; S 34.86%
gef. Cl 18.7 %; F 21.0 %; N 7.33 %; S 34.2 %
Molekulargewicht kryoskopisch in Benzol 181 und 182

d. Zur Darstellung von N-Fluorformyliminoschwefeldifluorid werden 0.1 Mol Harnstoff mit überschüssigem SF_4 wie unter b. beschrieben zur Reaktion gebracht. Die einzelnen Versuchsbedingungen und Ergebnisse sind in der Tabelle V zusammengefaßt.

[+] Chlorsulfurylisocyanat erhielten wir von Farbwerken Hoechst

[++] Chlorsulfurylamid wird aus Chlorsulfurylisocyanat und wasserfreier Ameisensäure dargestellt[46].

Die Umsetzung von Difluorphosphorylisocyanat[+] und Schwefeltetrafluorid wird in einer Quarzbombe (150 ml Inhalt), die geschüttelt wird, bei Raumtemperatur durchgeführt.

$COFN{=}SF_2$ (131) ber. C 9.16%; F 43.5 %; N 10.7 %; S 24.41 %
gef. C 9.12%; F 43.3 %; N 10.56 %; S 24.37 %
Molekulargewicht nach Regnault 131

2. Physikalische Daten und chemisches Verhalten

In der Tabelle VI sind die Schmelzpunkte, Siedepunkte, Dampfdruckgleichungen, Verdampfungswärmen und Troutonsche Konstanten der dargestellten Iminoschwefeldifluoride verzeichnet.

Die Dampfdruckkurven sind in den Abb. 2 - 5 dargestellt.

Die beschriebenen Iminoschwefeldifluoride stellen wasserklare Flüssigkeiten dar, die sich aber bereits bei Zimmertemperatur oder wenig oberhalb gelb färben. In Quarzgefäßen können sie bei Raumtemperatur längere Zeit unzersetzt aufbewahrt werden. Das N-Fluorsulfuryliminoschwefeldifluorid reagiert beträchtlich mit Glas, wobei unter anderem SO_2 und SiF_4 gebildet werden.

Die Iminoschwefeldifluoride sind sehr anfällig gegenüber Luftfeuchtigkeit. In verdünnter Natronlauge hydrolysieren alle unter starker Erwärmung (N-Cyanoiminoschwefeldifluorid reagiert mit Wasser so heftig wie Oleum mit H_2O).

Die Hydrolyse verläuft entsprechend den Gleichungen

(17) $NCN{=}SF_2 + 6\ OH^- \longrightarrow 2\ F^- + SO_3^{2-} + CO_3^{2-} + 2\ NH_3$

(18) $SF_2NCF_2NSF_2 + 12\ OH^- \rightarrow 6\ F^- + 2\ SO_3^{2-} + CO_3^{2-} + 2\ NH_3 + 3\ H_2O$

(19) $COFN{=}SF_2 + 7\ OH^- \longrightarrow 3\ F^- + SO_3^{2-} + CO_3^{2-} + NH_3 + 2\ H_2O$ [29]

[+] Difluorphosphorylisocyanat wird aus $P_2O_3F_4$ und NaOCN dargestellt [47].

Tabelle V

Vers. Nr.	Ausgangs-substanz je 0.1 Mol	Verhältnis Ausgangssubstanz/ SF_4	Reaktions-temp. (°C)	unumges. SF_4+SOF_2	Reaktions-produkt (g)	Ausb. bez. auf Ausg. Subs. (%)	HF-Fänger (g)
1	H_2NCONH_2	1:2.5	48 Stdn. 25 12 Stdn. 50 12 Stdn. 60 48 Stdn. 75	10	$COFNSF_2$ (8) NSF (4) SF_6 (4) Sp. COF_2	61 61.5	NaF (40)
2	"	1:3	12 Stdn. 50 20 Stdn. 60 80 Stdn. 85	9	$COFNSF_2$ (6.5) NSF (3) SF_6+COF_2 (7) Sp. CF_3NSF_2	49.5 46	NaF (40)
3	"	1:2.7	3 Stdn. 80 14 Stdn. 105	5	$COFNSF_2$ (4) NSF (1) SF_6+COF_2 (12) Sp. CF_3NSF_2	30 15	NaF (21)
4	"	1:2.8	5 Stdn. 85 3 Stdn. 120 12 Stdn. 150	3	$COFNSF_2$ (1) Sp. NSF SF_6+COF_2 (16) CF_3NSF_2	8	NaF (19)
5	"	1:2	16 Stdn. 85	7	COF_2 (3.9)		CsF (20)
6	POF_2NCO	1:1	48 Stdn. 22	2	$COFNSF_2$ (8.5) POF_3+SiF_4+SOF_2	65	
7	"	1:1	48 Stdn. 22	3	$COFNSF_2$ (7.8) POF_3 + SiF_4+SOF_2	60	

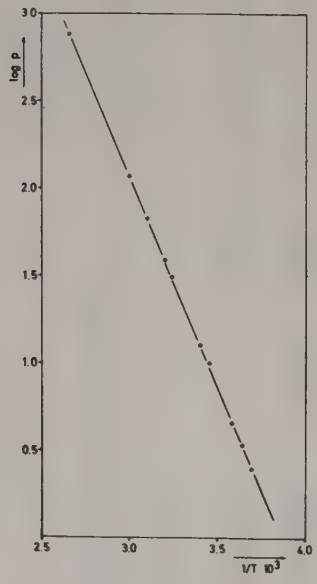
Tabelle VI

Substanz	Schm. (°C)	Siedepunkt (°C) dir.	Siedepunkt (°C) extrap.	Dampfdruck-gleichung	Verdw. ΔH (cal/Mol)	Trout. Kons. ΔS (cal/Mol·Grad)
$SF_2{=}NCN$	-32.5±1		103.3	$\log p = -\frac{2302}{T} + 6.1$	10840	28
$SF_2NCF_2NSF_2$	-85±1	87±1 [a]	89	$\log p = -\frac{1880}{T} + 5.2$	8540	23.6
$COFN{=}SF_2$	-95±1	54±1	48.8[29]	$\log p = -\frac{1950}{T} + 8.9$[29]	8920[29]	27.8[29]
$FSO_2N{=}SF_2$	-61±1	106.5±1 [a]	106	$\log p = -\frac{2285}{T} + 6.04$	10350	27.3
$ClSO_2N{=}SF_2$	-25±1	146.5±1 [a]	148	$\log p = -\frac{2117}{T} + 5.02$	9590	22.8

[a] unter teilweiser Zersetzung

Dampfdruck des N-Cyanoiminoschwefeldifluorids

t (°C)	T (°K)	p (mm Hg)	lg p	$1/T\ 10^3$
- 2	271.15	2.5	0.3937	3.69
+ 1	274.15	3.4	0.5315	3.6403
+ 6	279.15	4.6	0.6628	3.580
+17	290.15	10	1.0000	3.4504
+21	294.15	12.6	1.1004	3.402
+35	308.15	31	1.4914	3.240
+39	312.15	39	1.5911	3.200
+49	322.15	67	1.8261	3.100
+60	333.15	118	2.0719	3.000



Dampfdruckkurve des SF_2NCN

Abb. 2

Dampfdruck des N, N' -Iminoschwefeldifluoriddifluormethan

t (°C)	T (°K)	p (mm Hg)	lg p	$1/T\ 10^3$
- 32	241.15	1.9	0.2718	4.15
- 23	250.15	3.65	0.5562	3.999
- 14	259.15	6	0.7782	3.858
- 3	270.15	13	1.139	3.700
+ 5	278.15	20	1.3010	3.596
+ 13	286.15	32	1.5051	3.495
+ 21	294.15	44	1.6435	3.399
+ 25	298.15	53	1.7243	3.350
+ 39	312.15	100	2.0000	3.200
+ 45	318.15	140	2.1461	3.141
+ 51	324.15	200	2.3010	3.082
+ 61	334.15	270	2.4314	2.993

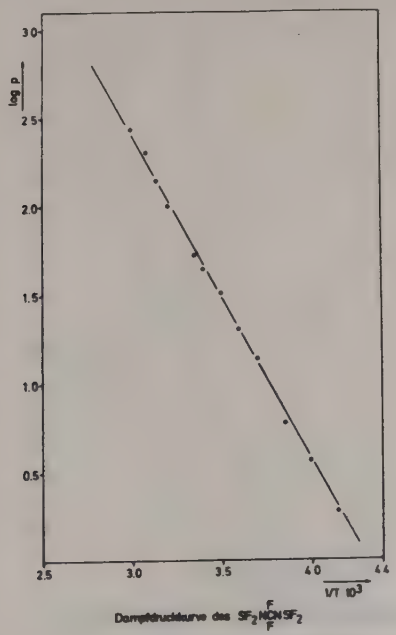
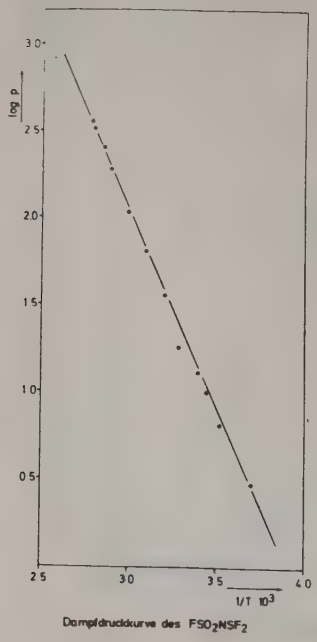


Abb. 3

Dampfdruck des N-Fluorsulfuryliminoschwefeldifluorid

t (°C)	T (°K)	p (mm Hg)	lg p	$1/T\ 10^3$
- 3	270.15	3.0	0.4771	3.70
+ 11	284.15	6.5	0.8120	3.518
+ 17	290.15	10	1.000	3.444
+ 21	294.15	13	1.1139	3.40
+ 31	304.15	18	1.2553	3.285
+ 39	312,15	36	1.5563	3.204
+ 49	322.15	64	1.8062	3.102
+ 61	334.15	108	2.0334	2.993
+ 71	344.15	191	2.2810	2.903
+ 77	350.15	252	2.4014	2.855
+ 84	357.15	324	2.5105	2.800
+ 87	360.15	363	2.5599	2.7803

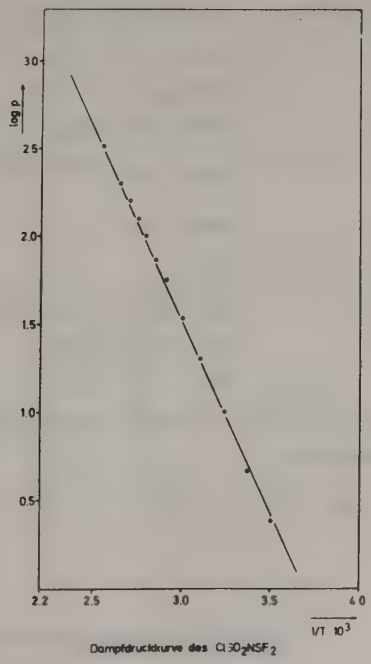


Dampfdruckkurve des FSO_2NSF_2

Abb. 4

Dampfdruck des N-Chlorsulfuryliminoschwefeldifluorid

t (°C)	T (°K)	p (mm Hg)	lg p	$1/T\ 10^3$
- 1.3	271.85	1	0.0000	3.68
+ 12.8	285.95	2.4	0.3802	3.50
+ 24	297.15	4.6	0.6628	3.368
+ 35	308.15	10	1.0000	3.24
+ 49.3	322.5	20	1.3010	3.10
+ 60	333.15	34	1.5315	3.00
+ 71	344.15	56.3	1.7505	2.906
+ 78	351.15	73	1.8633	2.849
+ 85	358.15	100	2.0000	2.791
+ 91	364.15	126	2.1004	2.743
+ 97	370.15	160	2.2041	2.70
+105	378.15	200	2.3010	2.6421
+119	392.15	330	2.5185	2.2549



Dampfdruckkurve des $ClSO_2NSF_2$

Abb. 5

(20) $FSO_2N{=}SF_2 + 7\,OH^- \longrightarrow 3\,F^- + SO_3^{2-} + SO_4^{2-} + NH_3 + 2\,H_2O$

(21) $ClSO_2N{=}SF_2 + 7\,OH^- \longrightarrow 2\,F^- + Cl^- + SO_3^{2-}\,SO_4^{2-} + NH_3 + 2\,H_2O$

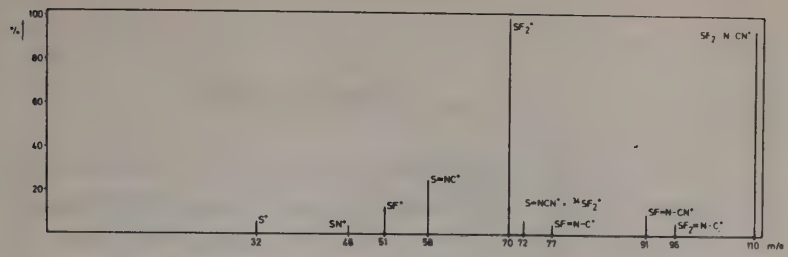
Die Iminoschwefeldifluoride des Kapitels II zerfallen bei erhöhter Temperatur quantitativ nach folgender Modellreaktion

(22) $RN{=}SF_2 \xrightarrow{\Delta} [\,FS{=}N{-}R\,] \longrightarrow N{\equiv}SF + RF$

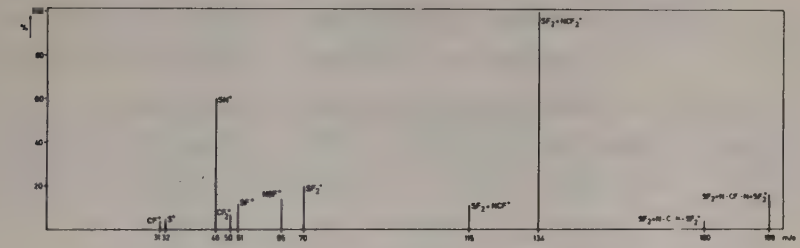
Nur im Falle des N-Cyanoiminoschwefeldilfuorids läuft die thermische Zersetzung nicht völlig in dieser Richtung ab. Beim N-Fluor- und N-Chlorsulfuryliminoschwefeldifluorid treten Nebenreaktionen mit dem Gefäßmaterial ein, wodurch sich unter den Reaktionsprodukten stets SO_2 und SOF_2 befinden. Bei sehr hohen Temperaturen findet man sogar ausschließlich SO_2 bzw. S_2Cl_2, da die Zersetzungsreaktionen in einem Stahlautoklaven (0.2 l Inhalt) durchgeführt werden. Die Reaktionsdauer beträgt in allen Fällen 12 Stdn.

Substanz	Zersetzungstemperatur	Zersetzungsprodukte
$NCN{=}SF_2$	170°C	$N{\equiv}SF$, $(FCN)_3$, N_2
		$CF_3N{=}SF_2$, Sp. SOF_2
$SF_2NCF_2NSF_2$	220°C	$N{\equiv}SF$, $CF_3N{=}SF_2$
$COFN{=}SF_2$	190°C	$N{\equiv}SF$, COF_2 [29]
$FSO_2N{=}SF_2$	180°C	$N{\equiv}SF$, SO_2F_2
	400°C	SO_2
$ClSO_2N{=}SF_2$	150°C	$N{\equiv}SF$, SO_2F_2, SO_2FCl
	280°C	SO_2, SOF_2, S_2Cl_2

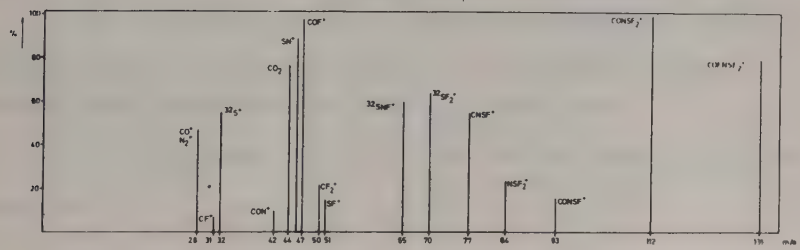
Die Massenspektren der in Abschnitt II beschriebenen Iminoschwefeldifluoride sind im folgenden abgebildet:



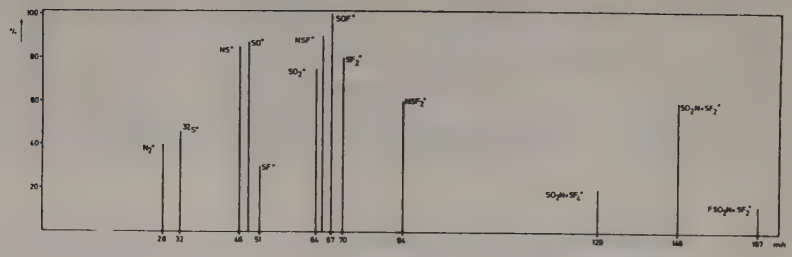
Massenspektrum des $NCN=SF_2$



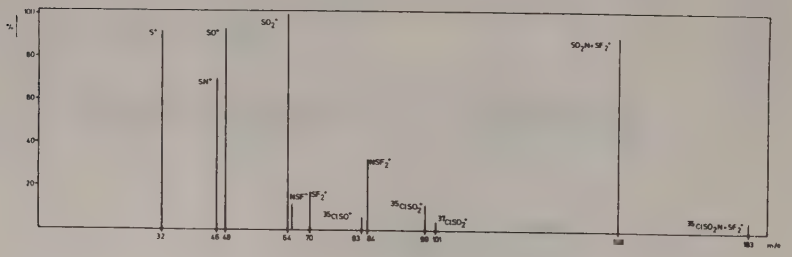
Massenspektrum des $SF_2=NCF_2N=SF_2$



Massenspektrum des $COFN=SF_2$



Massenspektrum des $FSO_2N{=}SF_2$



Massenspektrum des $ClSO_2N{=}SF_2$

Teil C

Spaltungsreaktionen

In diesem Kapitel werden Siliziumpseudohalogenverbindungen (z.B. Siliziumtetraisocyanat, Trimethylsilylisocyanat, Trimethylsilylisothiocyanat und Bistrimethylsilylcarbodiimid mit Fluorverbindungen bei erhöhter Temperatur umgesetzt. Dabei wird in allen Fällen die Silizium-Stickstoff-Bindung gespalten. Es erfolgt ein Austausch des Fluors der eingesetzten Fluorverbindung gegen die Pseudohalogengruppe und eine Silizium-Fluor-Bindung bildet sich aus. Dieser relativ leicht und in guter Ausbeute verlaufende Austausch ist durch die schwache Si-N-Einfachbindung und durch die hohe Si-F-Bindungsenthalpie (vgl. auch Teil B, Abschnitt I) mitbestimmt.

Auf diese Weise lassen sich aus Siliziumtetraisocyanat bzw. Trimethylsilylisocyanat mit COF_2 und POF_3 das Fluorformylisocyanat (COFNCO) und das Difluorphosphorylisocyanat [47) 48)] (POF_2NCO) gemäß

(1) $Si(NCO)_4 + 4\ COF_2 \longrightarrow SiF_4 + 4\ COFNCO$

(2) $(CH_3)_3SiNCO + COF_2 \longrightarrow (CH_3)_3SiF + COFNCO$

(3) $Si(NCO)_4 + 4\ POF_3 \longrightarrow SiF_4 + 4\ POF_2NCO$

aus Trimethylsilylisothiocyanat und POF_3 das Difluorphosphorylisothiocyanat (POF_2NCS) neben Fluorphosphoryldiisothiocyanat ($POF(NCS)_2$) gemäß

(4) $(CH_3)_3SiNCS + POF_3 \longrightarrow (CH_3)_3SiF + POF_2NCS + POF(NCS)_2$

und aus Bistrimethylsilylcarbodiimid und Thionyltetrafluorid (SOF_4) das N-Cyanoiminoschwefeloxydifluorid (OSF_2NCN) gemäß

(5) $(CH_3)_3SiN{=}C{=}NSi(CH_3)_3 + SOF_4 \longrightarrow OSF_2NCN + 2\ (CH_3)_3SiF$

darstellen.

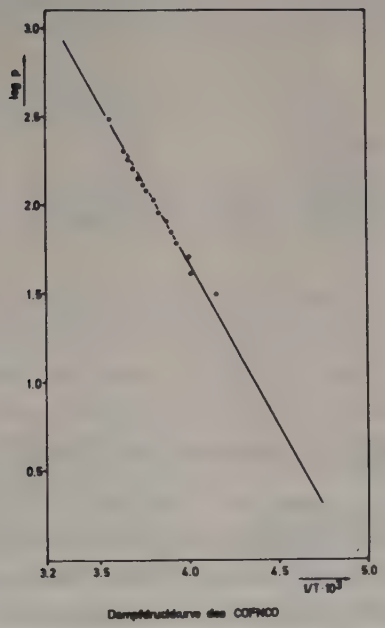
I. Darstellung und Charakterisierung des Fluorformylisocyanates.

Werden gemäß Gleichung (1) Siliziumtetraisocyanat und COF_2 (Verhältnis 1:4) im Nickelautoklaven auf 280°C erhitzt, so bildet sich mit 70 proz. Ausbeute Fluorformylisocyanat. Die Substanz ist empfindlich gegenüber Luftfeuchtigkeit und kann bei Raumtemperatur in Glasgefäßen unzersetzt aufbewahrt werden.

COFNCO (89) ber. C 26.97 %; F 21.38 %; N 15.72 %
gef. C 27.1 %; F 21.3 %; N 15.5 %
Molekulargewicht nach Regnault 87 und 89

Dampfdruck des COFNCO

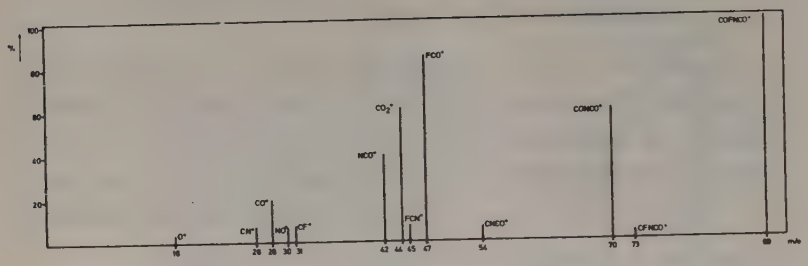
t (°C)	T (°K)	p (mm Hg)	lg p	$1/T\ 10^3$
- 83	190.15	1	0.0000	5.255
- 32	241.15	31	1.4914	4.148
- 27	245.15	41	1.6128	4.06
- 23	250.15	51	1.7076	3.996
- 18.5	254.65	60.5	1.7818	3.928
- 16.4	256.75	70	1.8451	3.895
- 14.8	258.35	80	1.90331	3.87
- 11.9	261.25	93	1.9685	3.83
- 9.8	263.35	107	2.0294	3.80
- 7.3	265.85	120.5	2.0810	3.763
- 6	267.15	130	2.1139	3.7415
- 4	269.15	140.5	2.1476	3.715
- 2	271.15	161	2.2068	3.688
± 0	273.15	179.5	2.2541	3.66
+ 2	275.15	201.5	2.3043	3.638
+ 8.5	281.65	303	2.4814	3.552



Dampfdruckkurve des COFNCO

Die Dampfdruckkurve gehorcht der Gleichung $\log p = -\frac{1744}{T} + 8.47$. Die Verdampfungswärme beträgt $\Delta H = 8000$ cal/Mol, die Troutonsche Konstante $\Delta S = 26.68$ cal/Mol·Grad. Aus der Dampfdruckkurve ergibt sich der Siedepunkt zu 25.6°C, während direkt 27 ± 1°C gefunden werden. Die Substanz schmilzt bei -99 ± 1°C.

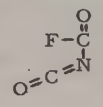
Das Massenspektrum zeigt in Übereinstimmung mit der Formel COFNCO folgende Bruchstücke:



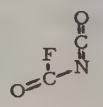
Im NaCl-Bereich findet man die erwarteten fünf Valenzschwingungen:

$\nu_{as(NCO)}$ = 2260 cm^{-1}; $\nu_{(CO)}$ = 1862 cm^{-1}; und weitere bei 1440, 1152 und 1110 cm^{-1}. Diese drei letztgenannten Banden sind wegen der starken Kopplung nicht eindeutig den charakteristischen Schwingungen $\nu_{s(NCO)}$ und $\nu_{(CF)}$ zuzuordnen, doch dürfte die Schwingung bei 1440 cm^{-1} vorwiegend $\nu_{s(NCO)}$ und die bei 1152 cm^{-1} $\nu_{(CF)}$-Charakter haben. Die Zuordnung der $\nu_{(C-N)}$-Schwingung ist ohne Kenntnis des Ramanspektrums recht schwierig (entweder bei 1110 oder bei 875 cm^{-1}).

Erwartungsgemäß zeigt das ^{19}F-NMR-Spektrum eine bei Raumtemperatur allerdings sehr breite Bande. Bei tieferer Temperatur wird die Bande merklich schmaler und eine minimale Verschiebung tritt ein. Diesen Befund kann man möglicherweise auf einen Austauscheffekt des Fluors gegenüber den beiden C-Atomen vom COFNCO zurückführen, etwa gemäß I und II



I



II

Die Verbreiterung der Linie durch das Kernquadrupolmoment des Stickstoffs ist jedoch nicht auszuschließen.

Die chemische Verschiebung bei -60°C beträgt δ_F = -19.5, bei 0°C δ_F = -19 ppm.

II. Darstellung und Charakterisierung des Difluorphosphoryliso-cyanates.

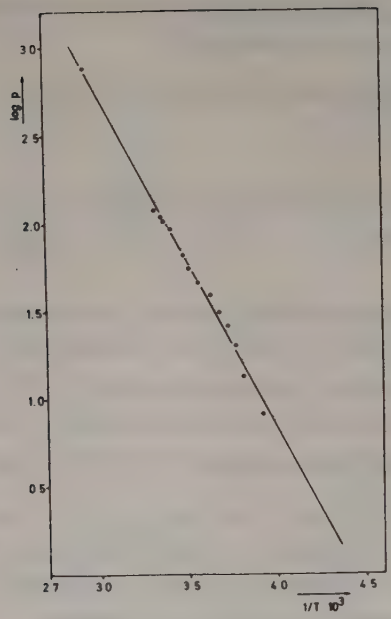
Werden gemäß Gleichung (3) $Si(NCO)_4$ und POF_3 im Nickelautoklaven auf 195°C erhitzt, so bildet sich in 50 proz. Ausbeute POF_2NCO. Daneben entstehen noch gelbe, polymere Produkte, die nicht näher untersucht wurden. Erhöht man die Reaktionstemperatur, dann geht die Ausbeute an POF_2NCO stark zurück, bis bei 250°C ausschließlich polymere Produkte auftreten.

POF_2NCO (127) ber. C 9.45 %; F 29.82 %; N 11.02 %; P 24.41 %
gef. C 9.00 %; F 29.0 %; N 10.5 %; P 24.0 %

Molekulargewicht nach Regnault 126 und 128

Dampfdruck des POF_2NCO

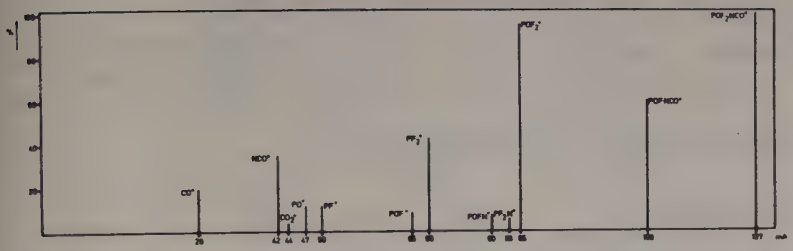
t (°C)	T (°K)	p (mm Hg)	lg p	$1/T\ 10^3$
- 18	255.15	8.2	0.9138	3.92
- 11	262.15	13.4	1.1271	3.812
- 8	265.15	20	1.3010	3.771
- 5	268.15	26	1.4150	3.728
- 1.2	271.95	31	1.4914	3.68
+ 2.5	275.65	39	1.5911	3.63
+ 7.3	280.45	46	1.6628	3.563
+ 11.5	284.65	56	1.7482	3.512
+ 14	287.15	66	1.8195	3.482
+ 20.3	293.45	93	1.9685	3.41
+ 23	296.15	103	2.0128	3.375
+ 25	298.15	109	2.0374	3.353
+ 28.5	301.65	118	2.0719	3.319



Dampfdruckkurve des POF_2NCO

Die Dampfdruckkurve folgt der Gleichung $\log p = -\frac{1880}{T} + 7.15$. Die Verdampfungswärme beträgt ΔH 8600 cal/Mol, die Troutonsche Konstante ΔS = 25.2 cal/Mol·Grad. Der direkt bestimmte wie der aus der Dampfdruckkurve extrapolierte Siedepunkt liegt bei 68°C (Lit. [48] 68 - 68.5°C).

Das Massenspektrum zeigt die der Formel POF_2NCO entsprechenden Bruchstücke:



Im NaCl-Bereich des IR-Spektrums finden wir folgende sechs Valenzschwingungen: $\nu_{as(NCO)}$ = 2320 cm^{-1}; $\nu_{s(NCO)}$ = 1447 cm^{-1}; $\nu_{(P=O)}$ = 1390 cm^{-1} (durch Kopplung nach höheren Wellenzahlen verschoben); $\nu_{as(PF)}$ = 975 cm^{-1}; $\nu_{s(PF)}$ = 910 cm^{-1} und $\nu_{(P-N)}$ = 763 cm^{-1}. Die Zuordnung zu den symmetrischen Schwingungen in der Symmetrieebene des Moleküls der Schwingungsrasse A' $\nu_{s(NCO)}$, $\nu_{s(PF)}$ und $\nu_{(P-N)}$ kann nur näherungsweise vorgenommen werden, da anzunehmen ist, daß die Schwingungen stark miteinander gekoppelt sind. Das ^{31}P-NMR-Spektrum zeigt ein Triplett der Intensität 1:2:1. Die Kopplungskonstante J_{P-F} beträgt 1007 $\pm$ 10 Hz, die chemische Verschiebung δ_P = +30 ppm. Das ^{19}F-NMR-Spektrum zeigt ein Dublett gleicher Intensität, wie es für das POF_2NCO aus der Kopplung der Fluoratome mit dem Phosphor zu erwarten ist. Die Kopplungskonstante beträgt J_{F-P} = 998 Hz. Die chemische Verschiebung δ_F = + 72 ppm.

III. Darstellung und Charakterisierung von Difluorphosphorylisothiocyanat und Fluorphosphoryldiisothiocyanat.

In einem Stahlautoklaven (0.3 l Inhalt) wird entsprechend der Gleichung (4) Trimethylsilylisothiocyanat mit überschüssigem POF_3 (Verhältnis 1:1.3) 12 Stdn. auf 65° bis 70° C gehalten. Anschließend werden noch

vier Stunden auf 100°C erhitzt. Bei dieser Reaktion bildet sich in 65 proz. Ausbeute Difluorphosphorylisothiocyanat[47] (POF_2NCS).

POF_2NCS (143) ber. C 9.08 %; F 26.59 %; N 9.8 %; P 21.67 %; S 22.37 %
gef. C 9.0 %; F 26.4 %; N 10.0 %; P 22.1 %; S 22.0 %

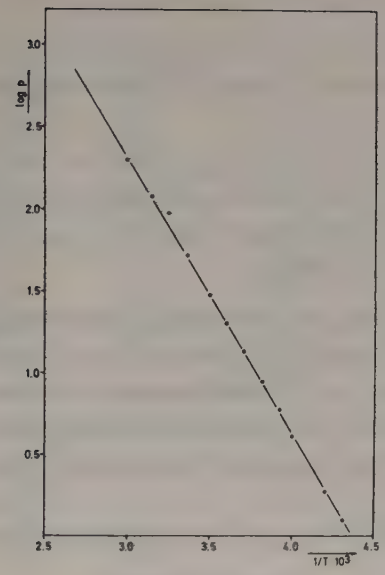
Molekulargewicht nach Regnault 142 und 143

Dampfdruck des POF_2NCS

t (°C)	T (°K)	p (mm Hg)	lg p	$1/T\ 10^3$
- 42	232.15	1.26	0.1004	4.31
- 36	238.15	1.9	0.2788	4.20
- 24	250.15	4.1	0.6128	4.00
- 19	255.15	6	0.7782	3.92
- 14	260.15	8	0.9031	3.84
- 3	270.15	13.5	1.1303	3.70
+ 5	278.15	20	1.3010	3.595
+ 13	286.15	30	1.4771	3.495
+ 25	298.15	53	1.7243	3.355
+ 45	318.15	120	2.0792	3.14
+ 61	334.15	200	2.3010	2.991

Die Dampfdruckkurve gehorcht der Gleichung $\log p = -\frac{1684}{T} + 4.47$. Die molare Verdampfungswärme beträgt $\triangle H = 7640$ cal/Mol, die Troutonsche Konstante $\triangle S = 20.22$ cal/Mol·Grad. Aus der Dampfdruckkurve wird der Siedepunkt zu 103.4°C extrapoliert. Die Substanz schmilzt bei -70°C.

Das IR-Spektrum zeigt im NaCl-Bereich folgende Valenzschwingungen: $\nu_{(CN)} = 1990\ cm^{-1}$, $\nu_{(PO)} = 1380\ cm^{-1}$, $\nu_{(CS)} = 1089\ cm^{-1}$, $\nu_{as(PF)} = 965\ cm^{-1}$, $\nu_{s(PF)} = 889\ cm^{-1}$. Weitere Banden liegen bei 654, 580 und 527 cm^{-1}. Die Absorption bei 654 cm^{-1} kann entweder von der $\nu_{(P-N)}$-Schwingung oder einer Deformationsschwingung herrühren. Ohne Kenntnis des Ramanspektrums kann hier keine Entscheidung getroffen werden. Die beiden letzten Banden gehören zu Deformationsschwingungen.



Dampfdruckkurve des POF_2NCS

Das ^{19}F-NMR-Spektrum zeigt ein Dublett gleicher Intensität, wie es aus der Kopplung der Fluoratome mit dem Phosphor zu erwarten war. Die Kopplungskonstante beträgt J_{F-P} = 1013 Hz und die chemische Verschiebung δ_F = + 71.7.

Im ^{31}P-NMR-Spektrum findet man ein Triplett der Intensität 1:2:1. Die Kopplungskonstante J_{P-F} beträgt 960 $\pm$ 10 Hz, die chemische Verschiebung δ_P = +34.5 ppm.

Als Nebenprodukt bildet sich bei der Reaktion zwischen Trimethylsilylisothiocyanat allerdings mit geringer Ausbeute (13 %) Fluorphosphoryldiisothiocyanat[47] ($POF(NCS)_2$).

Bei 0.2 Torr siedet die Substanz bei 47°C. Der Schmelzpunkt liegt bei -31 ± 1°C.

Im NaCl-Bereich des IR-Spektrums kann man vier Banden wie folgt zuordnen:

$\nu_{(CN)}$ = 1950 cm^{-1}, $\nu_{(PO)}$ = 1333 cm^{-1}, $\nu_{(CS)}$ = 1089 cm^{-1} und $\nu_{(PF)}$ = 898 cm^{-1}. Weitere Banden findet man bei 648 und 506 cm^{-1}. Ohne Ramanspektrum kann keine Zuordnung zu den $\nu_{as(P-N)}$ ' $s(P-N)$ oder den Deformationsschwingungen vornehmen.

Das ^{19}F-NMR-Spektrum zeigt wie erwartet ein Dublett gleicher Intensität. Die Kopplungskonstante beträgt J_{F-P} = 964 Hz und die chemische Verschiebung δ_F = + 55.2 ppm. Im ^{31}P-NMR-Spektrum findet man ebenfalls ein Dublett (Intensität 1:1). Die Kopplungskonstante ergibt sich zu J_{P-F} = 945 ± 10 Hz und die chemische Verschiebung δ_P = +47.8 ppm.

IV. Darstellung und Charakterisierung von N-Cyanoiminoschwefeloxydifluorid

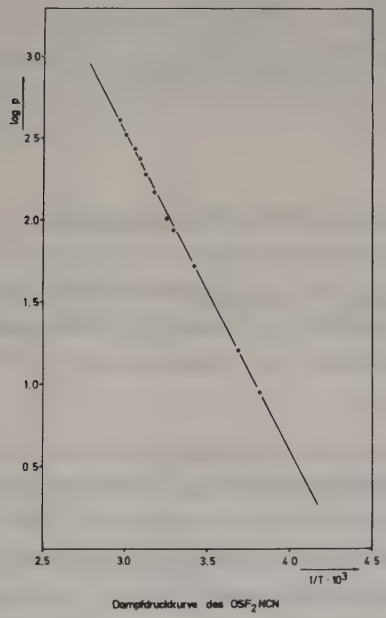
In einem Stahlautoklaven (0.5 l Inhalt) werden gemäß Gleichung (5) äquimolekulare Mengen Bistrimethylsilylcarbodiimid und Thionyltetrafluorid auf 110°C erhitzt. Es bildet sich mit 70 proz. Ausbeute N-Cyanoiminoschwefeloxydifluorid (OSF_2NCN) neben Trimethylsilylfluorid.

OSF_2NCN (126) ber. C 9.5 %; F 30.3 %; N 22.2 %; S 25.4 %
gef. C 9.69 %; F 29.9 %; N 22.68 %; S 25.63 %
Molekulargewicht kryoskopisch in Benzol 124 und 124.5.

Dampfdruck des OSF_2NCN

t (°C)	T (°K)	p (mm Hg)	lg p	$1/T\ 10^3$
- 11	262.15	8.9	0.9494	3.812
- 1.5	271.65	16	1.2041	3.681
+ 20	293.15	52	1.7160	3.412
+ 31	304.15	86	1.9345	3.289

t (°C)	T (°K)	p (mm Hg)	lg p	$1/T\ 10^3$
+ 35	308.15	102	2.0086	3.245
+ 42	315.15	148	2.1703	3.175
+ 47	320.15	194	2.2878	3.122
+ 52	324.15	238	2.3766	3.084
+ 55	327.15	270	2.4314	3.055
+ 61	333.15	334	2.5237	3.00
+ 65	337.15	410	2.6128	2.965

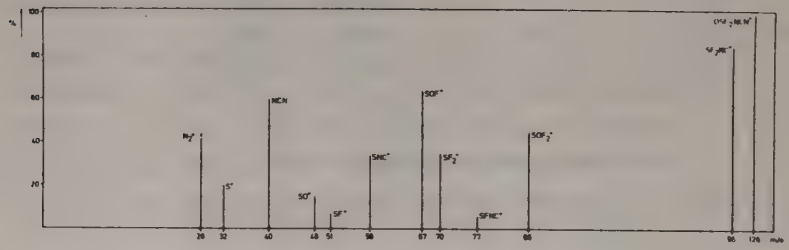


Dampfdruckkurve des OSF_2NCN

Die Dampfdruckkurve gehorcht der Gleichung $\log p = -\frac{1945}{T} + 5.48$. Die Verdampfungswärme beträgt $\Delta H = 8800$ cal/Mol und die Troutonsche Konstante $\Delta S = 24.8$ cal/Mol·Grad. Aus der Dampfdruckkurve

ergibt sich der extrapolierte Siedepunkt zu 81.4°, während experimentell 81 ± 1°C gefunden wurden. Die Substanz schmilzt bei -28.5 ± 1°C.

Im Massenspektrum findet man folgende charakteristische Bruchstücke:



Im NaCl-Bereich des IR-Spektrums treten die folgenden sechs Valenzschwingungen auf:

$\nu_{(C\equiv N)}$ = 2275 cm^{-1}, $\nu_{as(OSN)} + \nu_{s(OSN)}$ = 1461 und 1297 cm^{-1}, $\nu_{as(SF)}$ und $\nu_{s(SF)}$ = 927 und 868 cm^{-1} und $\nu_{(C-N)}$ = 763 cm^{-1}. Bei den Banden bei 594, 492 und 440 cm^{-1} handelt es sich um Deformationsschwingungen (s. Seite 74).

Das ^{19}F-NMR-Spektrum zeigt erwartungsgemäß ein Singulett. Die chemische Verschiebung beträgt bei -20°C δ_F = -47.8 ppm. Dieser Wert liegt in der gleichen Größenordnung wie die von J.K. RUFF gemessene chemische Verschiebung für das OSF_2COF (-46 ppm), OSF_2NCl (-43 ppm) und OSF_2NF (-37.3 ppm)[26].

V. Experimenteller Teil

Die im vorangegangenen beschriebenen Spaltungsreaktionen werden entweder in einem Nickel- oder einem Stahlautoklaven durchgeführt.

Zu I:

Im Nickelautoklaven (120 ml Inhalt) werden 20 g $Si(NCO)_4$ [+] eingefüllt und danach 28 g COF_2 [++] einkondensiert. Hierauf erhitzt man den Autoklav 2 Tage auf 280°C, kühlt anschließend auf Raumtemperatur ab und destilliert die Reaktionsprodukte im Vakuum in mit fl. Luft gekühlte Quarzfallen. Unter Normaldruck werden das gebildete SiF_4 und unumgesetztes COF_2 (14 g) abdestilliert. Nach fraktionierter Destillation des Rückstandes erhält man 13.3 g reines COFNCO (Ausbeute bez. auf umgesetztes COF_2 70 Prozent der Th.).

Im gleichen Autoklaven erhitzt man 22.5 g COF_2 mit 40 g $(CH_3)_3SiNCO$ [+++] 12 Stdn. auf 200° und anschließend 24 Stdn. auf 280°C. Aus dem Reaktionsgemisch können 10 g unumgesetztes COF_2 abdestilliert werden. In der zurückbleibenden Flüssigkeit sind $(CH_3)_3SiF$ neben COFNCO IR-spektroskopisch nachzuweisen. Eine Trennung war nicht möglich.

Zu II:

Im Nickelautoklaven bringt man 21 g $Si(NCO)_4$ und 45 g POF_3 zur Reaktion. Der Autoklav wird 2 Stdn. auf 100° und 24 Stdn. auf 195°C erhitzt. Die Trennung der Reaktionsprodukte erfolgt wie oben. Man erhält 25 g POF_2NCO (50 Prozent der Th.).

Zu III:

Im Stahlautoklaven (0.3 l Inhalt) werden 0.1 Mol $(CH_3)_3SiNCS$ [++++] und 0.13 Mol POF_3 12 Stdn. auf 65° bis 70°C erhitzt und anschließend noch

---

+ $Si(NCO)_4$ wird aus $SiCl_4$ mit AgNCO dargestellt [49].

++ COF_2 gewinnt man aus CO und NF_3 (vgl. diese Arbeit S. 4)

+++ $(CH_3)_3SiNCO$ stellt man aus $(CH_3)_3SiCl$ und AgNCO dar [49]

++++ $(CH_3)_3SiNCS$ gewinnt man nach der Reaktion von $(CH_3)_3SiCl$ mit AgNCS [50].

vier Stunden auf 100°C. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird bei Normaldruck unumgesetztes POF_3 und ein Teil des gebildeten $(CH_3)_3SiF$ abgelassen. Der Rest, der sich aus $(CH_3)_3SiF$, unumgesetztem $(CH_3)_3SiNCS$, POF_2NCS und $POF(NCS)_2$ zusammensetzt, wird im Vakuum abgesaugt. Nach fraktionierter Destillation im Vakuum erhält man 9.3 g reines POF_2NCS (entspricht 65 Prozent der Th.) und 1.2 g reines $POF(NCS)_2$ (entspricht 13 Prozent der Th.).

Zu IV:

31.2 g Bistrimethylsilylcarbodiimid[+] und 17 g SOF_4[++] werden im Stahlautoklaven (0.5 l Inhalt) 15 Stdn. auf 110°C erhitzt. Unumgesetztes SOF_4 wird nicht zurückerhalten. Die Reaktionsprodukte werden im Vakuum abgesaugt und anschließend der Hauptteil des gebildeten $(CH_3)_3SiF$ unter Normaldruck abdestilliert. Durch Vakuumtieftemperaturdestillation erhält man 12.2 g reines OSF_2NCN (entspricht 70 Prozent der Th.).

[+] $(CH_3)_3SiN\text{-}C{=}NSi(CH_3)_3$ stellt man aus $(CH_3)_3SiCl$ und Cyanamid in Äther her [51].

[++] SOF_4 wird aus SF_4 und Sauerstoff dargestellt [52].

Teil D

Reaktionen mit Tetrafluorhydrazin

I. Über die Umsetzung von Tetrafluorhydrazin mit Schwefel und Dischwefeldichlorid.

Logothetis et al[53] setzten bei 135°C äquimolekulare Mengen Schwefel und Tetrafluorhydrazin in einem Autoklaven um. Dabei bildete sich mit 6 bis 7 proz. Ausbeute Difluoraminoschwefelpentafluorid (NF_2SF_5).

Wir leiteten bei 220°C N_2F_4 in geschmolzenen Schwefel ein und erhielten in 90 proz. Ausbeute Thiothionylfluorid neben SF_4 und SOF_2. Die Bildung einer Schwefel-Stickstoff-Fluor-Verbindung konnte nicht beobachtet werden.

Wird die Reaktionstemperatur unter 200°C gesenkt, so erhält man fast alles Tetrafluorhydrazin zurück. Die Reaktion kann wie folgt formuliert werden

$$(1)\quad 4\,S + N_2F_4 \longrightarrow 2\,S_2F_2 + N_2$$

Werden in einer Quarzbombe äquimolekulare Mengen Dischwefeldichlorid und N_2F_4 unter gleichzeitigem Schütteln vier Tage mit einer UV-Lampe bestrahlt, dann bildet sich bezogen auf umgesetztes Tetrafluorhydrazin in 35 proz. Ausbeute SF_5NF_2 neben SF_6, SF_4, SOF_2 und SiF_4 gemäß

$$(2)\quad S_2Cl_2 + N_2F_4 \longrightarrow SF_4 + SCl_2 + N_2$$

$$(3)\quad SF_4 + N_2F_4 \longrightarrow SF_5NF_2 + N_2$$

Bei dieser Umsetzung bildet sich im ersten Reaktionsschritt entsprechend der Gleichung (2) Schwefeltetrafluorid, welches dann weiter zum SF_5NF_2 reagiert[53].

Diese Reaktionsfolge wird erhärtet durch die Umsetzung von S_2Cl_2 und N_2F_4 (Verhältnis 1:1) im Nickelautoklaven bei 220°C, wobei sich ausschließlich SF_4 bildet.

II. Über die Umsetzungen von Tetrafluorhydrazin mit Verbindungen, die eine C≡N-Gruppe enthalten.

1. Perfluoracetonitril

Wird ein Gemisch aus N_2F_4 und CF_3CN (Verhältnis 1:1) in einer Quarzbombe unter gleichzeitigem Schütteln mit UV-Licht bestrahlt, dann erhält man in 80 proz. Ausbeute (bezogen auf umgesetztes N_2F_4) Perfluoräthylamin ($C_2F_5NF_2$) gemäß

$$(4)\quad CF_3C{=}N + N_2F_4 \longrightarrow CF_3CF_2NF_2 + N_2$$

Allerdings ist der Umsatz mit 20 Prozent nur gering.

Unter Druck im Nickelautoklaven bildet sich bis 220°C mit 30 proz. Ausbeute trimeres Perfluoracetonitril. Dieses Ergebnis steht mit den Untersuchungen von R.D. DRESDNER et al[54] im Einklang, die aus CF_3CN und HgF_2 bzw. AgF ebenfalls trimeres Perfluoracetonitril erhielten. Zum anderen ist bekannt, daß sich N_2F_4 sehr gut als Polymerisationsindikator[55] eignet.

2. Pentafluorphenylcyanid

C_6F_5CN und N_2F_4 setzen sich bei der UV-Bestrahlung nicht miteinander um.

3. Chlorcyan

Werden äquivalente Mengen an Chlorcyan und N_2F_4 in einem Nickelkolben mit UV-Licht bestrahlt, dann bilden sich CF_4, CF_3Cl und CF_2Cl_2. In einer Quarzbombe konnte nur ein ganz minimaler Umsatz zu obigen Reaktionsprodukten beobachtet werden.

III. Diskussion der Versuchsergebnisse

Bei der Bestrahlung mit UV-Licht bilden sich aus Tetrafluorhydrazin primär Difluoraminradikale, da die Stickstoff-Stickstoffbindung im N_2F_4 mit 19.8 kcal/Mol sehr gering ist, gemäß

(5) $N_2F_4 \xrightarrow{h \cdot \nu} 2\ NF_2^{\cdot}$

Steht ein geeigneter Partner in Form eines anderen Radikals zur Verfügung, dann kombinieren beide und es bildet sich eine NF_2-Verbindung. Ist dies nicht der Fall, dann zerfällt das NF_2-Radikal über einen angeregten Zustand in :NF-Diradikale und Fluorradikale gemäß

(6) $\cdot NF_2 \longrightarrow \cdot NF_2^{*} \longrightarrow :NF + F^{\cdot}$

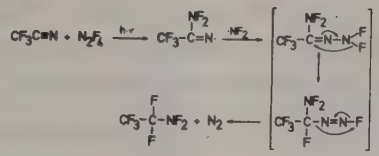
Ist mit M ein geeigneter Reaktionspartner vorhanden, dann bildet sich aus diesem und dem Fluorradikal ein $MF^{\cdot}$-Radikal, welches mit einem $NF^{\cdot}{}_2$-Radikal zu einer Difluoraminverbindung kombinieren kann, gemäß

(7) $M + F^{\cdot} \longrightarrow \cdot MF + \cdot NF_2 \longrightarrow MFNF_2$

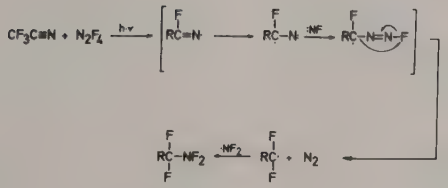
Steht ein solcher Partner nicht zur Verfügung, dann vereinigen sich das $\cdot NF_2$-Radikal und das Fluorradikal zu NF_3. Die :NF-Diradikale rekombinieren zu N_2F_2. Wir konnten den quantitativen Umsatz zu NF_3 und Difluordiazin bei der Bestrahlung eines Gemisches aus Chlor und N_2F_4 beobachten (es wurde nur in Spuren $ClNF_2$ gefunden)[56].

Bei der Umsetzung von Tetrafluorhydrazin und Perfluoracetonitril können beide Reaktionsweisen in Betracht gezogen werden:

(8)



(9)



Beim Chlorcyan erfolgt die Umsetzung ausschließlich entsprechend Gleichung (9), nur daß sich im letzten Reaktionsschritt kein Difluoraminradikal, sondern ein Fluor- oder Chlorradikal anlagert. Die Chlorradikale entstehen, da gleichzeitig ein Chlor-Fluor-Austausch am Kohlenstoff stattfindet.

IV. Experimenteller Teil

Die Druckreaktionen werden in einem Nickelautoklaven von 60 cm^3 Inhalt vorgenommen.

Die Umsetzung zwischen Schwefel und N_2F_4 führt man in einer Nickelfalle durch[15]. Die Reaktionsprodukte werden in gekühlten Teflonfallen aufgefangen. Die Schichthöhe des geschmolzenen Schwefels in der Nickelfalle beträgt 5 cm.

Die Bestrahlungsreaktionen erfolgen entweder in einer Quarzbombe, welche von außen mit einer 700 Watt HPG UV-Lampe von Phillips bestrahlt wird, oder in einem wassergekühlten Nickelkolben (22 l Inhalt). Die Bestrahlung erfolgt hierbei mit einer 125 Watt HPG UV-Lampe von Phillips durch einen wassergekühlten Quarzschacht, der sich im Kolben befindet.

Die Reaktionsprodukte werden durch Vakuumtieftemperatur-Destillation getrennt und durch die charakteristischen IR-Spektren sowie durch Massenspektren und Bestimmung des Molekulargewichtes identifizierte.

Alle weiteren Einzelheiten sind in der Tabelle I zusammengefaßt.

Tabelle I

Vers. Nr.	Ausgangs-substanz [g]	Verhältnis N_2F_4 : Ausg.	Reaktions-art	Reaktions-temperatur [°C]	Reaktionsprodukte [g]	Ausb. bez. auf umges. N_2F_4 [%]	Reakt.-dauer [Stdn.]	einges. N_2F_4 (nicht umges. N_2F_4)	Um-satz [%]
1	S	Überschuß S	Strömung	220	SSF_2 (11.1) SF_4 SOF_2	90	7	5.7 (0)	100
2	S	"	"	150	--	--	3	2.5 (2.4)	0
3	S_2Cl_2	1:1	UV-Bestrahlung in Quarzbombe	Raumtemp.	SF_5NF_2 (6) SF_4, SOF_2, SiF_4 N_2F_2, SF_6	35	96	10.4 (Spuren)	100
4	S_2Cl_2	1:1	"	"	SF_5NF_2 (1) SF_4, SOF_2, SiF_4 NF_3, N_2F_2, SF_6	7	192	15 (Spuren)	100
5	"	1:1	Druck	2 Stdn. 100 3 Stdn. 150 8 Stdn. 220	SF_4 (8) SOF_2 N_2	80		10.4 (Spuren)	100
6	CF_3CN	1:1	Druck	2 Stdn. 160 13 Stdn. 200	$(CF_3CN)_3$ (1) N_2F_4+CF_3CN(14.5) Sp. $CF_3CF_2NF_2$	30+		10.4 (10)	--
7	"	1:1	Druck	4 Stdn. 100 10 Stdn. 140	$(CF_3CN)_3$ (0.3) N_2F_4+CF_3CN(7)	10+		4.7 (4.5)	--
8	"	1:1	Druck	4 Stdn. 150 10 Stdn. 220	$(CF_3CN)_3$ (1.2) N_2F_4+CF_3CN(14)	35+		9.6 (9.3)	--
9	"	1:1	UV-Bestrahlung in Quarzbombe	Raumtemp.	$C_2F_5NF_2$ (2.9)	85	48	10.4 (8.2)	20

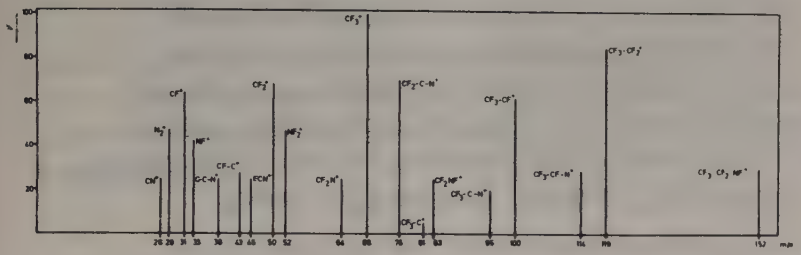
Fortsetzung Tabelle I

Vers. Nr.	Ausgangs-substanz [g]	Verhältnis N_2F_4 : Ausg.	Reaktions-art	Reaktions-temperatur [°C]	Reaktionsprodukte [g]		Ausb. bez. auf umges. N_2F_4 [%]	Reakt.-dauer [Stdn.]	einges. N_2F_4 (nicht umges. N_2F_4)	Um-satz [%]
10	C_6F_5CN	1:1	UV-Bestrahlung in Quarzbombe	Raumtemp.	--		--	48	9 (9)	--
11	ClCN	1:1	"	"	Sp. CF_3Cl SiF_4		--	36	9 (8)	10
12	"	1:1	"	"	"		--	192	18 (17)	--
13	"	1:1	UV-Bestrahlung im Nickelkolben	"	CF_3Cl CF_2Cl_2 CF_4 SiF_4	(15) (7) (5)	50 20 20	60	26 (3)	90
14	"	1:1	"	"	CF_3Cl CF_2Cl CF_4 SiF_4	(7) (36) (2.5)	50 20 20	12	17 (10)	40

+ bezogen auf umgesetztes Cyanid

Zu Versuch Nr. 9 (Tab. I):

Das Massenspektrum zeigt folgende charakteristische Bruchstücke:



Ausführung der Messungen

Die Infrarotspektren wurden in den Bereichen NaCl und KBr mit Geräten der Firma E. Leitz, Spektrograph Nr. 072 und Nr. 220, aufgenommen.

Die gasförmigen Substanzen werden in einer Kupferküvette der Länge 10 cm vermessen, Flüssigkeiten als kapillarer Film oder mit Abstandsring und Festsubstanzen als KBr-Preßling oder mit Nujol präpariert.

Als Plattenmaterial werden AgCl-, NaCl- und KBr-Platten verwendet.

Für die ^{19}F-Kernresonanzaufnahmen stand ein Gerät der Firma Varian 56/60, für die ^{31}P-Aufnahmen ein Gerät der Firma Trüb und Täuber, KJS 125, zur Verfügung. Die Aufnahmen erfolgten an Flüssigkeiten im verschlossenen Rohr. Als äußerer Standard dient Trichlorfluormethan bzw. 85 %ige Phosphorsäure.

Für die Aufnahmen der Massenspektren stand ein Gerät der Firma Atlas CH 4 zur Verfügung.

Zusammenfassung

Wie die Reaktion von Stickstofftrifluorid mit den Nichtmetalloxiden, Nichtmetalloxychloriden und -fluoriden gezeigt haben, stellt NF_3 bei erhöhter Temperatur ein mildes und selektives Fluorierungsmittel dar. In einer Sekundärreaktion kann in einigen Fällen über das Nitrosylfluorid der Stickstoff als Nitrosylkation an der Reaktion teilnehmen. So bilden sich aus B_2O_3, SiO_2, SO_3 und POF_3 und Stickstofftrifluorid in ausgezeichneten Ausbeuten die entsprechenden Nitrosylverbindungen $NOBF_4$, $(NO)_2SiF_6$, $(NO)_2S_2O_5F_4$ und $NOPF_6$.

Aus den Nichtmetalloxychloriden $COCl_2$ und SO_2Cl_2 und NF_3 entstehen je nach Reaktionstemperatur die teilfluorierten oder die vollfluorierten Produkte. Mit der Umsetzung zwischen CO und Stickstofftrifluorid hat man ein kontinuierlich arbeitendes Verfahren zur Darstellung von Fluorphosgen in der Hand. Diese Reaktion dürfte allerdings erst dann technisch von Interesse sein, wenn durch billigen Strom (Kernreaktoren) die Herstellungskosten des NF_3 gesunken sind.

Weiterhin wird die Darstellung von N-Cyanoiminoschwefeldifluorid und N, N' -Iminoschwefeldifluoriddifluormethan aus Cyanamid und Schwefeltetrafluorid beschrieben. Es konnte der Reaktionsverlauf dieser Umsetzung bei einer Reaktionstemperatur von 150°C, der zum $CF_3N{=}SF_2$ führt, geklärt werden.

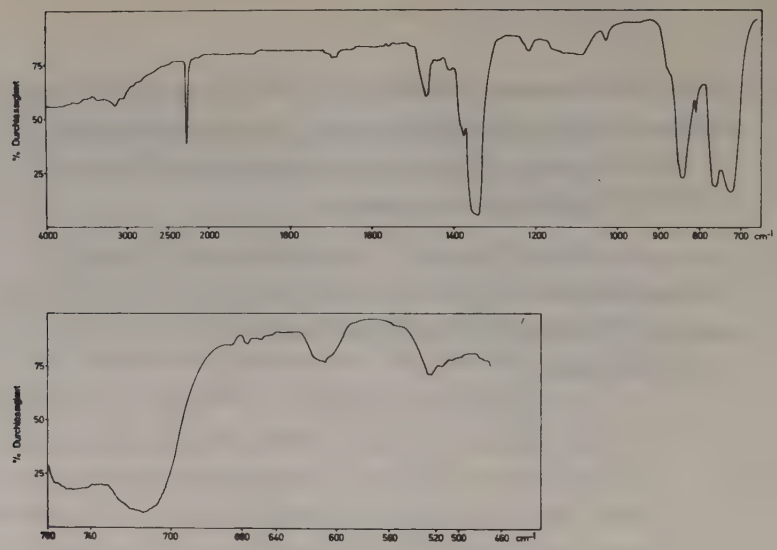
Im folgenden werden einige Reaktionen aufgezeigt, die in unterschiedlichen Ausbeuten zur Bildung von N-Fluorsulfuryl-, N-Chlorsulfuryl- und N-Fluorformyliminoschwefeldifluorid führen.

Bei der Umsetzung von Harnstoff und SF_4 bildet sich zusätzlich in guter Ausbeute Thiazylfluorid.

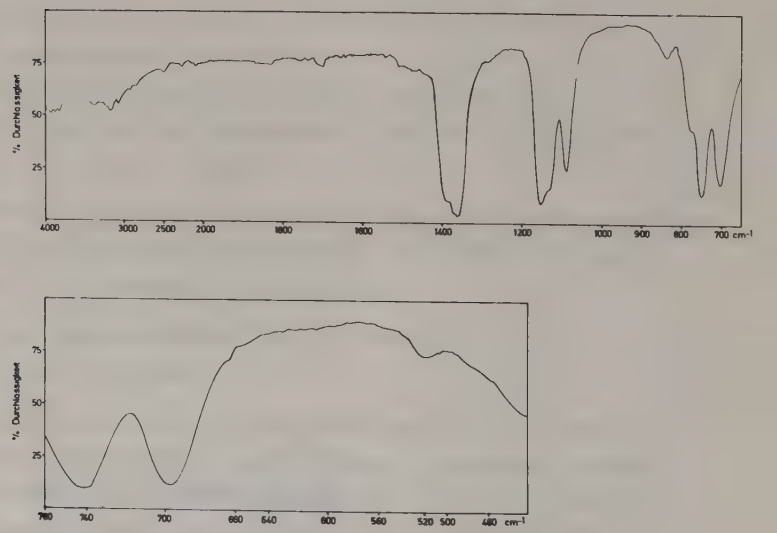
Bei der Reaktion zwischen Siliziumpseudohalogenen und Fluorverbindungen erfolgt ein leicht und in guter Ausbeute verlaufender Austausch von Fluor gegen die Pseudohalogengruppe. So lassen sich aus den entsprechenden Fluoriden Fluorformylisocyanat, Difluorphosphoryliso-

cyanat, Difluorphosphorylisothiocyanat und N-Cyanoiminoschwefeloxydifluorid darstellen. Mit Hilfe dieser Reaktionsweise können noch eine Reihe bis jetzt nicht bekannter Verbindungen oder bereits bekannter einfacher dargestellt werden.

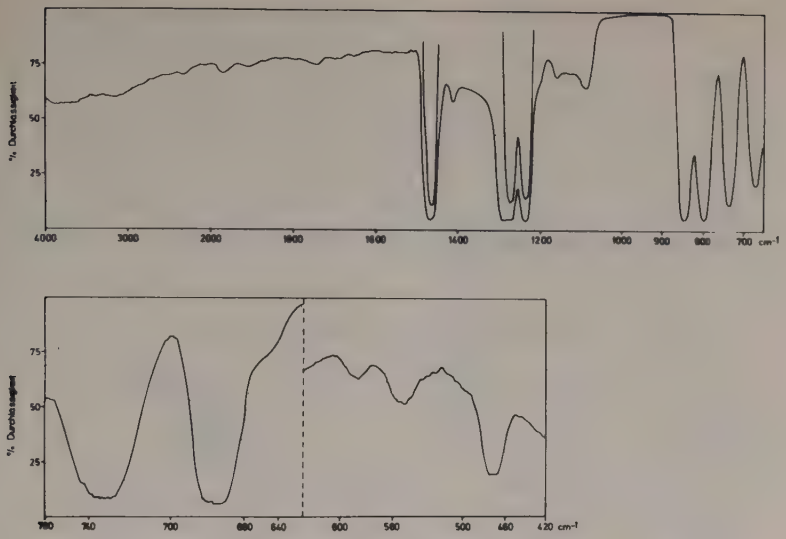
Bei den Umsetzungen zwischen Tetrafluorhydrazin und Schwefel, Dischwefeldichlorid und Perfluoracetonitril bilden sich in recht guten Ausbeuten Thiothionylfluorid, Difluoraminoschwefelpentafluorid und Perfluoräthylamin.



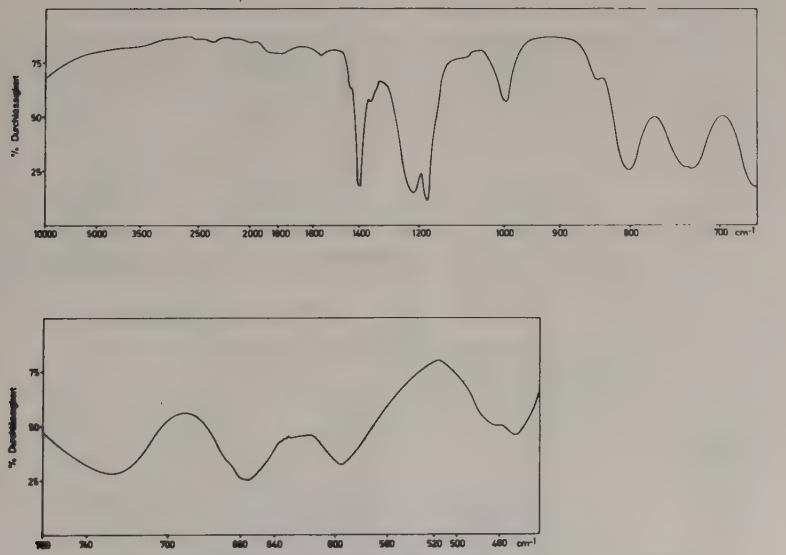
IR-Spektrum des NCN=SF_2



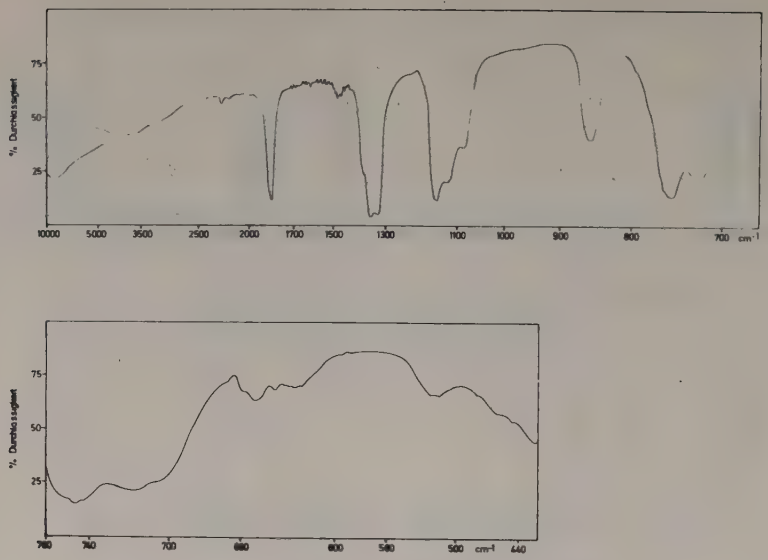
IR-Spektrum des SF_2=NCF_2N=SF_2



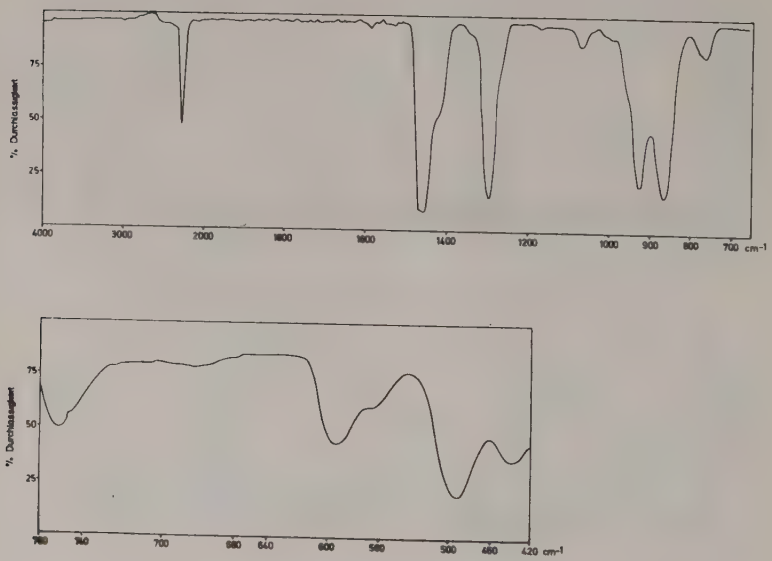
IR-Spektrum des $FSC_2N{=}SF_2$



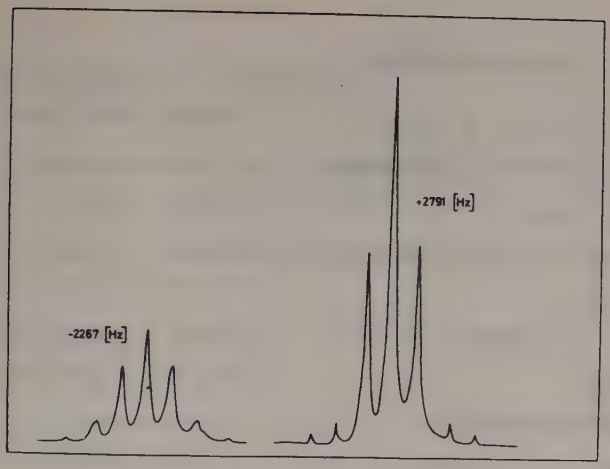
IR-Spektrum des $ClSO_2N{=}SF_2$



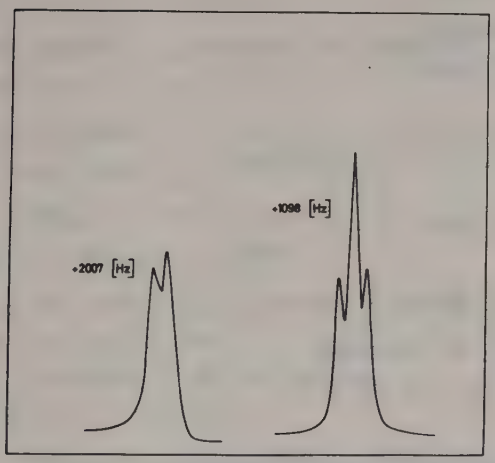
IR-Spektrum des $COFN{=}SF_2$



IR-Spektrum des CSF_2NCN



NMR-Spektrum des $SF_2{=}NCF_2N{=}SF_2$ (-50°C)



NMR-Spektrum des $COFN{=}SF_2$ (-80°C)

Literaturverzeichnis

(1) O. RUFF, J. FISCHER, F. LUFT
Z. anorg. allg. Chem. 172, 417 (1928)

(2) O. RUFF, E. HANKE
Z. anorg. allg. Chem. 197, 395 (1931)

(3) S.J. MORROW
J.A.C.S. 81, 6338 (1959)

(4) S.J. MORROW
J.A.C.S. 82, 5301 (1960)

(5) J.H. SIMONS
J. (Trans) electrochem. Soc. 95, 47 (1949)
J.H. SIMONS, R.D. DRESDNER
J. (Trans) electrochem. Soc. 95, 64 (1949)

(6) M. SCHMEISER, P. SARTORI
Angew. Chem. 71, 523 (1959)

(7) M. SCHMEISER, P. SARTORI
Z. für Naturf. 21b, 314 (1966)

(8) J.F. HALLER
Diss. Cornell Univ. Ithaca, New York (1942)
D. BORMANN
Diplomarbeit, Göttingen (1964)
A.V. PANKRATOV
Russ. Chem. Rev. 3, 157 (1963)

(9) O. RUFF, W. MENZEL, W. NEUMANN
Z. anorg. Chem. 208, 293, 303, 297 (1932)

(10) I.G. RYSS
The Chemistry of Fluorine and Its Inorganic Compounds, I.P. 225

(11) U.S. Patent 3055817 (1961) C.A. 58, 2189 g (1963)

(12) A.V. PANKRATOV, C. CHANANOWA
Z. anorg. Chem. (USSR) 7, 1743 (1962)

(13) A.J. JAKUBOWITSCH, M.A. ENGLIN, S.P. MAKAROW
Z. allg. Chem. (russ) 30, 2374 (1960)

(14) O. GLEMSER, J. SCHRÖDER, J. KNAAK
Chem. Ber. 99, 371 (1966)

(15) O. GLEMSER, U. BIERMANN, J. KNAAK, A. HAAS
Chem. Ber. 98, 446 (1965)

(16) E.J. du Pont de Nemours u. Cie., Brit. Patent 895943 (1962)
C.A. 57, 5590b (1962)

(17) Gmelin, Schwefel-Band, Teil B, Lieferung 3 S. 1863

(18) W.H. HALE Jr., S.M. WILLIAMSON
Inorg. Chem. 4, 1342 (1965)

(19) M. LUSTIG
Inorg. Chem. 4, 104 (1965)

(20) H.W. ROESKY, O. GLEMSER, D. BORMANN
Chem. Ber. 99, 1589 (1966)

(21) H.S. GUTOWSKY, D.W. Mc CALL, C.P. SLICHTER
J. chem. Physics 21, 279 (1953)

(22) R. APPEL, G. EISENHAUER
Angew. Chem. 70, 742 (1958)

(23) C.W. TULLOCK, F.S. FAWCETT, W.C. SMITH, D.D. COFFMAN
J.A.C.S., 82, 539 (1960)
F.S. FAWCETT, C.W. TULLOCK
Inorg. Syn. 7, 119 (1963)

(24) J.A. ATTAWAY, R.H. GROTH, L.A. BIGELOW
J.A.C.S. 81, 3599 (1959) bzw. Lit.[28])

(25) B. COHEN, T.R. HOOPER, R.D. PEACOCK
Chem. Commun. 32 (1966)

(26) J.K. RUFF
Inorg. Chem. 5, 1787 (1966)

(27) C.J. GILLESPIE, R.S. NYHOLM
Quart. Rev. 11, 339 (1957)
F.A. COTTEN, J.W. GEORG, J.S. WAUGH
J. chem. Phys. 28, 994 (1958)
E.L. MUETTERTIES, W.D. PHILLIPS
J.A.C.S. 81, 1084 (1959)

(28) W.C. SMITH, C.W. TULLOCK, R.D. SMITH, V.A. ENGELHARDT
J.A.C.S. 82, 551 (1960)

(29) A.F. CLIFFORD, C.S. KOBAYASKI
Inorg. Chem. 4, 571 (1965)

(30) H.W. ROESKY
Privatmitteilung

(31) A. HAAS, P. SCHOTT
Angew. Chem. 79, 322 (1967)

(32) B. COHEN, A.G. MAC DIARMID
Angew. Chem. 75, 207 (1963)
G.C. DEMITRAS, R.A. KENT, A.G. MAC DIARMID
Chem. and Ind. 1712 (1964)

(33) B. COHEN, A.G. MAC DIARMID
J. Chem. Soc. (London) 1780 (1966)

(34) R. CRAMER
J. Org. Chem. 26, 3476 (1961)

(35) S.P. von HALASZ
Diplomarbeit, Göttingen (1966)

(36) O. GLEMSER, H.W. ROESKY, P.R. HEINZE
Angew. Chem. 79, 153 (1967)

(37) G.R. ZEILENGA
Ph.D. Thesis, Prudue University (1966)

(38) G.C. DEMITRAS, R.A. KENT, C.R. RUSS, A.G. MAC DIARMID
Presented at the 148th Meeting of the American Chemical Society, Chicago (1964)

(39) vgl. auch Darstellung bei W. SUNDERMEYER
Angew. Chem. 79, 98 (1967)

(40) A.F. CLIFFORD, J.W. THOMPSON
Inorg. Chem. 5, 1424 (1966)

(41) B. MARINIER, J.L. BOIVIN
Can. J. Chem. 42, 1759 (1964)

(42) H. SIEBERT
Z. anorg. allg. Chem. 273, 170 (1964)

(43) A. MÜLLER, O. GLEMSER, B. KREBS
im Druck

(44) M. SPOLITI, S.M. CHACKALECKEL, F.E. STAFFORD
J.A.C.S. 89, 1092 (1967)

(45) J.K. RUFF findet bei -90°C für das OSF_2COF eine Fluor-Fluor-Kopplungskonstante von $J_{F-F} = 9$ Hz [26].

(46) R. APPEL, G. BERGER
Chem. Ber. 91, 1339 (1958)

(47) H.W. ROESKY
Angew. Chem. 79, 61 (1967)

(48) S.J. KUHN, G.A. OLAH
Can. J. Chem. 40, 1951 (1962)

(49) G.S. FORBES, H.H. ANDERSON
J.A.C.S. 62, 761 (1940)

(50) H.H. ANDERSON
J.A.C.S. 69, 3049 (1947)

(51) L. BIRKHOFER, A. RITTER, P. RICHTER
Tetrahedron Letters 5, 195 (1962)

(52) W.C. SMITH, V.A. ENGELHARDT
J.A.C.S. 82, 3838 (1960)

(53) A.L. LOGOTHETIS, G.N. SAUSEN, R.J. SHOZDA
Inorg. Chem. 2, 173 (1963)

(54) J.A. YOUNG, W.S. DURELL, R.D. DRESDNER
J.A.C.S. 82, 4553 (1960)

(55) C.S. CLEAVER (E.I. du Pont de Nemours + Co.)
U.S. Patent 2963468 (1960) C.A. 55, 7907c (1961)

(56) C.L. BUMGARDNER, M. LUSTIG
Inorg. Chem. 2, 662 (1963)

(57) M. LUSTIG, J.K. RUFF
Inorg. Chem. 4, 1444 (1965)

(58) J.K. O'LANE, M.K. WILSON
J. Chem. Phys. 23, 1313 (1955)

(59) F. SEEL, H.D. GÖLITZ
Chimia 17, 207 (1963)
Z. anorg. allg. Chem. 327, 32 (1964)

Lebenslauf

Ich wurde am 27.12.1939 als Sohn des Werkmeisters Herbert Biermann und seiner Ehefrau Johanna, geb. Jung, in Neustadt/Orla geboren.

Vom Herbst 1945 bis Herbst 1953 besuchte ich die 8-stufige Volksschule in Neustadt/Orla. Nach meiner Entlassung aus der Volksschule ging ich zwei Jahre in die dortige Oberschule.

Im Januar 1955 siedelten wir nach Berlin-Spandau um, wo ich sechs Monate das Emanuel-Kant-Gymnasium besuchte. Im August des gleichen Jahres verzogen wir nach Weende bei Göttingen. Im Herbst 1955 wurde ich im Felix-Klein-Gymnasium aufgenommen, welches ich im April 1959 mit dem Reifezeugnis verließ.

Mit dem Sommersemester 1959 begann ich an der Universität Göttingen mein Chemiestudium. Im Mai 1963 bestand ich die Vordiplomprüfung für Chemiker und beendete im Februar 1965 meine Diplomarbeit mit der mündlichen Prüfung.

Seit April 1965 wurde ich mit der Verwaltung der Dienstgeschäfte eines wissenschaftlichen Assistenten am Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen beauftragt.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren: Brockmann, Correns, Flammersfeld, Glemser, Haasen. Hilsch, Jost, Lüttke, Schneider und Zemann.

Bamberger Fotodruck · Rudolf Rodenbusch